

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ С НАНООБЪЕКТАМИ

В.В. Левданский¹, И. Смолик², В. Здимал², П. Моравец²

¹*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь*

²*Институт химических процессов АН Чехии, г. Прага, Чехия*

Известно, что протекание многих физико-химических процессов в системах с наноразмерными объектами может отличаться от их протекания в объемной фазе. При этом размерные эффекты проявляются в процессах, реализующихся как на поверхности нанобъекта, так и в его объеме. В качестве примера совместного протекания фазовых превращений на поверхности и в объеме нанобъектов можно привести технологию получения нановискеров (наноразмерных нитевидных кристаллов). Известно, что нановискеры находят широкое применение при создании различных устройств в таких областях, как микро- и нанoeлектроника, фотоника, солнечная энергетика [1]. Согласно так называемой ПЖК (пар–жидкость–кристалл) модели роста кремниевых нановискеров атомы кремния падают из газовой фазы на поверхность наноразмерной капли-катализатора (жидкий раствор золото–кремний), расположенной на подложке из кристаллического кремния, растворяются в капле-катализаторе, а затем переходят в твердый кремний на межфазной поверхности жидкость–твердая фаза. При этом капля поднимается на растущем основании. Форму капли-катализатора на поверхности твердого кремния полагаем полусферической. Более подробное описание данного механизма роста нановискеров можно найти в [1, 2].

Следует отметить, что размер капли-катализатора, используемой для выращивания нановискеров, может быть весьма малым (порядка нескольких нанометров). В таких системах могут играть значительную роль размерные эффекты, связанные с зависимостью скорости протекания различных физико-химических процессов от размера наночастицы (нанокapли). В частности, коэффициент прилипания (конденсации) атомов кремния, падающих из газовой фазы на наноразмерную каплю-катализатор, в общем случае может уменьшаться со снижением размера капли [3, 4]. Скорость испарения атомов кремния из упомянутой капли-катализатора увеличивается с уменьшением ее размера вследствие эффекта Кельвина. Указанные факторы приводят к зависимости концентрации атомов кремния в капле-катализаторе от ее размера и, соответственно, к влиянию размера капли на скорость роста нановискера.

Рассмотрим влияние размерного эффекта на скорость роста кремниевого нановискера в случае, когда основными процессами, влияющими на рост нановискера, являются процессы конденсации–испарения атомов кремния на границе раздела газ–капля-катализатор. Заметим, что в [2] для режима роста нановискера при вышеоговоренных условиях делается заключение о равенстве скорости роста нановискеров с различными диаметрами. Ниже рассматривается возможная зависимость скорости роста нановискера от его диаметра (и, соответственно, от диаметра капли-катализатора) в отмеченном выше режиме роста нановискера. Скорость роста нановискера v при свободно-молекулярном режиме течения газа и оговоренных условиях определяется следующим выражением (для простоты далее рассматривается изотермический случай)

$$v = \frac{dL}{dt} = \frac{2\alpha_p P}{n_w (2\pi mkT)^{1/2}} - \frac{2\xi XP_{\infty}}{n_w (2\pi mkT)^{1/2}} \exp\left(\frac{4\sigma V}{dkT}\right). \quad (1)$$

Зависимость коэффициента конденсации от диаметра наноразмерных частиц (капель) согласно [3] может быть представлена в виде

$$\alpha_p = \alpha_\infty \exp\left(-\frac{6\sigma V}{dkT}\right). \quad (2)$$

С учетом (1), (2) можно записать следующее выражение для безразмерной величины скорости роста нановискера $v^* = vn_w(2\pi mkT)^{1/2} / 2\alpha_\infty P$:

$$v^* = \exp\left(-\frac{6\sigma V}{dkT}\right) - \frac{\xi XP_{\infty}}{\alpha_\infty P} \exp\left(\frac{4\sigma V}{dkT}\right). \quad (3)$$

На рис. 1 приведена зависимость безразмерной скорости роста нановискера v^* от диаметра капли-катализатора d при различных значениях параметра $\beta = \xi XP_{\infty} / (\alpha_\infty P)$.

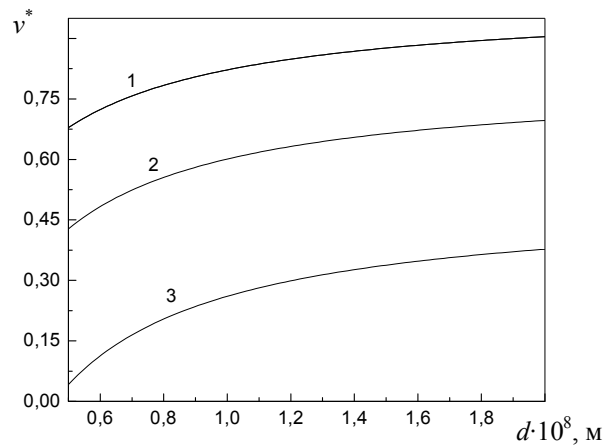


Рис. 1. Зависимость безразмерной скорости роста кремниевого нановискера v^* от диаметра капли-катализатора d при $T = 773$ К: 1 – $\beta = 0.005$, 2 – $\beta = 0.2$, 3 – $\beta = 0.5$

При расчете v^* использовалась размерная зависимость коэффициента конденсации согласно (2), а коэффициент поверхностного натяжения σ для простоты полагался постоянным и равным 1.25 Дж/м² [1]. Расчеты показывают, что учет размерной зависимости σ ведет к небольшому увеличению значения v^* . Из рис. 1 следует, что скорость роста нановискера уменьшается с увеличением β и уменьшением диаметра капли-катализатора (и, соответственно, диаметра нановискера).

Помимо рассмотренных выше размерных эффектов, связанных с процессами, происходящими на границе раздела газ–капля-катализатор, скорость роста нановискера в общем случае зависит от процессов, происходящих на поверхности раздела капля–кристаллический кремний. Обычно переход атомов кремния из капли-катализатора в кристаллический кремний связывают с процессом гетерогенной нуклеации атомов кремния на поверхности раздела капли-катализатора и кристаллического кремния [2]. Скорость гетерогенной нуклеации атомов кремния на межфазной поверхности нанокляпа–твердый кремний зависит от частоты присоединения атомов кремния к критическому кластеру и работы образования критического кластера. Некоторые вопросы, связанные с влиянием размерных эффектов на гомогенную нуклеацию в наночастицах, рассмотрены в [5]. Ниже остановимся на влиянии размерных эффектов на процесс гетерогенной нуклеации в наноразмерной капле-катализаторе.

Полный поток атомов кремния, присоединяющихся к критическому кластеру, состоит из атомов, падающих на поверхность критического кластера из объема капли-катализатора, а также поверхностных атомов кремния, диффундирующих по поверхности раздела капля-катализатор–твердый кремний и падающих на линейную границу раздела критический кластер–капля-катализатор–твердый кремний. Далее для простоты рассмотрим случай, когда поверхностным потоком атомов кремния, падающих на критический кластер, можно пренебречь, полагаем также, что атомы кремния равномерно распределены по объему капли-катализатора. Скорость нуклеации можно записать в виде (для простоты полагаем коэффициент прилипания мономеров к критическому кластеру равным единице) [6]

$$J = k_z j_{cr} n \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right). \quad (4)$$

Проблемы, связанные с определением величин j_{cr} и W^* при гетерогенной нуклеации рассмотрены в [6]. Значения указанных величин зависят от формы образующихся при гетерогенной нуклеации кластеров, которая может быть чашеобразной либо дискообразной. Второй из указанных случаев отвечает гетерогенной нуклеации вещества на подложке из того же материала [6]. В случае дискообразного кластера мономолекулярной толщины поток падающих на него мономеров при оговоренных предположениях с учетом [6] можно оценить как

$$j_{cr} = \frac{1}{4} \pi d_{cr}^2 \frac{Dn}{\varepsilon}, \quad (5)$$

где коэффициент диффузии атомов кремния в объеме капли-катализатора D имеет вид

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (6)$$

здесь E – энергия активации диффузии атомов кремния в капле-катализаторе, D_0 – предэкспоненциальный множитель, полагаемый величиной постоянной.

При уменьшении энергии когезии с уменьшением размера наноклапты-катализатора величина E также может уменьшаться, что приводит к росту значения D .

Работа образования дискообразного критического кластера мономолекулярной толщины на подложке из того же материала, что и критический кластер, согласно [6] определяется как

$$W^* = \frac{\pi a_0 \kappa^2}{kT \ln S}, \quad (7)$$

где величину κ можно представить в виде

$$\kappa \approx \lambda d_0, \quad (8)$$

здесь d_0 – диаметр молекулы (атома).

Значение λ можно связать с энергией растворения ω [6]

$$\lambda = \frac{\chi\omega}{V^{2/3}}, \quad (9)$$

где χ – численный множитель, значение которого находится в пределах 0.2 – 0.6.

Энергия растворения может уменьшаться со снижением энергии когезии. Это приводит к уменьшению величин λ и W^* . Если предположить, что связь энергии растворения кремния в нанокаталиторе (ω_p) и в массивном материале (ω_∞) аналогична связи между энергиями активации различных процессов в наночастицах и в массивном образце, предложенной в [7], и использовать размерную зависимость температуры плавления наночастицы согласно [8], то для величины ω_p можно записать выражение

$$\omega_p = \omega_\infty \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + d}\right). \quad (10)$$

С учетом (9), (10) для величины λ в случае наноразмерной частицы (λ_p) имеем

$$\lambda_p = \frac{\chi\omega_\infty}{V^{2/3}} \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + d}\right). \quad (11)$$

На рис. 2 приведена зависимость безразмерной величины $\lambda^* = \lambda_p / \lambda_\infty$, где λ_∞ – значение λ для массивного образца ($d \rightarrow \infty$), от $d^* = d / \delta$. При этом значения χ и V полагались величинами, не зависящими от размера нанокаталитора.

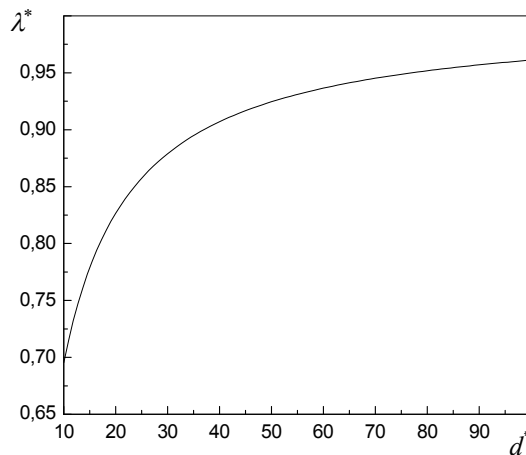


Рис. 2. Зависимость λ^* от d^*

Из (7)–(11) следует, что работа образования критического кластера W^* уменьшается с уменьшением диаметра наноразмерной капли-катализатора, что ведет к увеличению скорости нуклеации.

Таким образом, в работе показано, что уменьшение коэффициента конденсации при снижении размера нанокаталитора, а также эффект Кельвина ведут к уменьшению концентрации осаждающегося вещества в капле-катализаторе, что, в свою очередь,

уменьшает скорость роста нановискера. Снижение же энергии когезии в малых частицах [7] может вести к уменьшению величин E и W^* . Это приводит к увеличению скорости роста нановискера с уменьшением размера капли-катализатора. Из вышеизложенного следует, что размерный эффект, связанный с процессами испарения и конденсации атомов кремния на поверхности капли-катализатора, и размерный эффект, проявляющийся при гетерогенной нуклеации кремния внутри капли-катализатора, могут влиять на скорость роста нановискера в противоположных направлениях.

Работа частично поддержана GAAVCR, проект IAA200760905; GACR, проект 101/09/1633 и БРФФИ, проект T12P-018.

Обозначения

a_0 – площадь поверхности, приходящаяся на атом в дискообразном кластере; D – коэффициент диффузии атомов кремния в объеме капли-катализатора; d – диаметр капли-катализатора; d_{cr} – диаметр критического кластера; j_{cr} – поток мономеров, падающих на критический кластер; k – постоянная Больцмана; k_z – фактор Зельдовича; L – длина нановискера; m – масса атома кремния; n – числовая плотность атомов кремния в капле-катализаторе; n_w – числовая плотность атомов кремния в нановискере; P – давление кремния в газовой фазе; P_{∞} – давление насыщенного пара кремния для плоской поверхности; S – степень пересыщения раствора относительно атомов кремния в капле-катализаторе; T – температура; t – время; V – объем, приходящийся на атом кремния; W^* – работа образования критического кластера при гетерогенной нуклеации; X – мольная доля кремния в капле раствора золото–кремний; σ – коэффициент поверхностного натяжения для капли-катализатора; α_p – коэффициент конденсации атомов кремния на наноразмерной капле-катализаторе; α_{∞} – коэффициент конденсации атомов кремния для плоской поверхности раствора золото–кремний; δ – длина Толмена; ε – средняя длина скачка атомов кремния при диффузии в наноразмерной капле-катализаторе; λ – удельная поверхностная энергия границы раздела кластер–раствор; ξ – коэффициент активности; ω – энергия растворения.

Литература

1. Dhalluin F., Destre P.J., den Hertog M.I. et al. Critical condition for growth of silicon nanowires // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 102, No. 9. P. 094906-1–094906-5.
2. Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э. Кинетическая модель роста нанометровых нитевидных кристаллов по механизму “пар–жидкость–кристалл” // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30, вып. 16. С. 41–50.
3. Okuyama M. and Zung J.T. Evaporation–condensation coefficient for small droplets // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, No. 5. P. 1580–1585.
4. Левданский В.В. Зависимость коэффициента конденсации (прилипания) от радиуса малых аэрозольных частиц // *ИФЖ.* 2002. Т. 75, № 4. С. 18–22.
5. Левданский В.В., Смолик И., Здимал В. Влияние размерных эффектов на процессы нуклеации в конденсированной фазе // *ИФЖ.* 2011. Т. 84, № 3. С. 531–534.
6. Kashchiev D. and van Rosmalen G.M. Review: Nucleation in solutions revisited // *Cryst. Res. Technol.* 2003. Vol. 38, No. 7–8. P. 555–574.
7. Vanithakumari S.C. and Nanda K.K. A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles // *Phys. Lett. A.* 2008. Vol. 372, No. 46. P. 6930–6934.
8. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ // *Письма в ЖТФ.* 2006. Т. 32, вып. 10. С. 50–55.