

PACS numbers: 61.46.Km, 64.70.Nd, 64.75.Jk, 65.80.-g, 66.30.Pa, 68.35.Md, 82.60.Qr

## **Реакції у нанодротах при точковому контакті у системі метал–кремній**

А. О. Ковальчук, А. М. Гусак

*Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,  
бульв. Шевченка, 79,  
18000 Черкаси, Україна*

У роботі теоретично проаналізовано реакції метал–кремній у нанодротах, що спостерігалися у експериментах, виконаних в Університеті Каліфорнії (Лос-Анджелес) і в Університеті Цінг Хуа (Тайвань) та опублікованих нещодавно в журналі Nano Letters. В експериментах, зокрема, встановлено, що при точковому контакті нанодротів металу (на прикладі нікелю й кобальту) і чистого кремнію реакція з утворення силіциду відповідного металу завжди починається з кінця кремнійового дроту, віддаленого від місця контакту. Ґрунтуючись на даних експерименту й доступних у літературі термодинамічних та кінетичних параметрах для нікелю, було побудовано аналітичний модель розрахунку, в рамках якого встановлено, що причиною зародкування на вістрі може бути суттєва відмінність у значеннях повної кривини поверхні на кінці нанодроту та в інших його місцях. Така особливість притаманна саме наносистемам і зумовлена двома основними факторами: малим часом дифузійної релаксації (час гомогенізації) та різкою залежністю кривини поверхні від її форми.

The paper provides theoretical analysis of reactions between the metal and Si in nanowires observed during experiments held in University of California (Los Angeles), Tsinghua University (Taiwan) and published in the Nano Letters journal recently. The experiments showed that, in the case of point contact of metal nanowires (for example, Ni or Co nanowires) and pure Si, the reaction with formation of the corresponding metal silicide always start from the end of Si wire, which is opposite to the contact. Using experimental data and available thermodynamic and kinetic parameters for Ni as a base, the analytical calculation model is developed. As revealed, the cause for nucleation at the tip may be stipulated by noticeable difference between the total surface curvatures at a tip of the nanowire and at its other sites. This is the feature of nanosystems, which can be caused by two main factors: a short time of diffusion relaxation (the homogenization time) and sharp dependence of surface curvature on its shape.

В работе проведен теоретический анализ реакций металл–кремний в нано-

проволоках, которые наблюдались экспериментально в работах, выполненных в Университете Калифорнии (Лос-Анджелес) и в Университете Цинь-Хуа (Тайвань) и опубликованных недавно в журнале *Nano Letters*. В экспериментах, в частности, установлено, что при точечном контакте нанопроволок металла (на примере никеля и кобальта) и чистого кремния реакция образования силицида соответствующего металла всегда начинается с конца кремниевой проволоки, удаленного от места контакта. Базируясь на данных эксперимента и доступных в литературе термодинамических и кинетических параметрах для никеля, была построена аналитическая модель расчета, в рамках которой установлено, что причиной зародышеобразования на острие может быть существенное отличие в значениях полной кривизны поверхности на конце нанопроволоки и в других ее местах. Такая особенность присуща наносистемам и обусловлена двумя основными факторами: малым временем диффузионной релаксации (время гомогенизации) и резкой зависимостью кривизны поверхности от ее формы.

**Ключові слова:** нанодропи, реакції, система метал–силіцій, фактор кривини, енуклеація.

(Отримано 5 жовтня 2009 р.)

## 1. ВСТУП

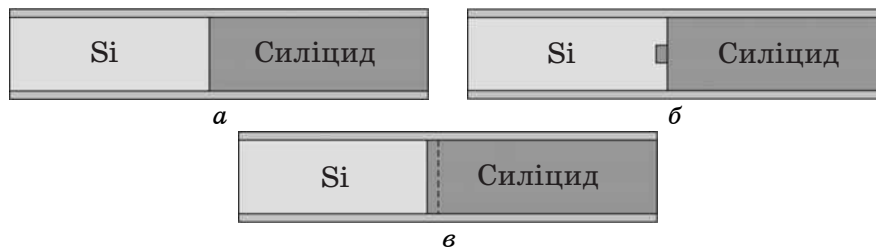
Нещодавно у журналі *Nano Letters* опубліковано статті Yi-Chia Chou, Wen-Wei Wu та співавторів [1, 2], у яких йдеться про цікаві експериментальні результати з реакцій метал–кремній у нанодропах на прикладах систем Ni–Si та Co–Si. Ці роботи важливі як з огляду, в першу чергу, на їх технологічно-прикладну орієнтацію, так і з фундаментальної точки зору, оскільки дають можливість безпосередньої перевірки теорії гомогенного зародкування, адже, як переконливо впливає з тонких експериментів, у даному випадку саме гомогенне зародкування має місце.

Коротко висвітлимо суттєві пункти згаданих результатів, не зосереджуючись на деталях експерименту. В роботах були використані нанодропи чистих металів нікелю або кобальту відповідно та кремнію. Діаметер кремнієвих нанодропів становив 10–30 нм, а їх довжина складала кілька мікрон. Нанодропи вкрито тонким (товщиною порядку нанометра) шаром інертного оксиду кремнію SiO<sub>2</sub> (аморфна фаза), непроникного для атомів металу. Нанодропи приводилися у точковий механічний контакт своїми бічними поверхнями, після чого методом високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії велися спостереження *in situ* реакцій Me–Si, що відбувалися в об'ємі кремнієвих нанодропів.

Найімовірнішим місцем проникнення металу в кремній слід вважати місце точкового контакту нанодропів реагентів. При цьому в усіх випадках реакцій, що спостерігалися, ріст силициду (сполук NiSi або ж CoSi<sub>2</sub> для відповідних систем) відбувався з боку вістря на-



**Рис. 1.** Схема реакції між металом і кремнієм всередині кремнієвого нанодроту, покритого тонким шаром оксиду. Місце контакту нанодротів металу і кремнію, через яке відбувається проникнення металу у кремній, позначено білим трикутником. Стрілкою показано напрям розростання силіциду металу від кінця дроту всередину.



**Рис. 2.** Стадії пошарового росту силіциду у нанодроті: на когерентній плоскій межі кремній/силіцид (а) виникає дископодібний зародок нового монокристалічного прошарку силіциду шляхом гомогенного зародкування (б), після чого прошарок майже миттєво розростається до країв (в). Характерний час між моментами (а) і (б) (час затримки) становить кілька секунд, між моментами (б) і (в) — порядку кількох сотих (до десятої) секунди.

нодроти (з обох його кінців), а не від точки проникнення металу (рис. 1). Пояснення саме цього факту покладено як основна мета нашої аналізи. Проте, як задля повноти картини, так і з огляду на деякі особливості процесу, що суттєво використовуються нами у подальшому, опишемо детальніше стадію росту нової фази.

Ріст силіциду відбувається пошарово при збереженні когерентності межі кремній/силіцид (рис. 2). В силу незможування (повного або часткового) силіцидом оксидної плівки у середовищі чистого кремнію зародження нового монокристалічного прошарку силіциду відбувається переважно не біля бічної поверхні голки (не на оксиді), а безпосередньо у внутрішній частині «вільної» поверхні нової фази (рис. 2, б). У цьому сенсі таке зародкування природньо вважати гомогенним, маючи на увазі двовимірну геометрію процесу. Цей факт підтверджений безпосередніми спостереженнями. При цьому має місце суттєва затримка утворення життєздатного дископодібного зародку на когерентній межі фаз (від кількох до десятка секунд). Картина росту силіциду в цілому виглядає наступним чином. Певний час (час затримки нуклеації диску на площині) когерентна межа кремній/си-

ліцид залишається нерухомою (рис. 2, а). Зародження нового моноатомового прошарку силіциду відбувається гомогенним чином шляхом утворення дископодібного критичного зародку посередині міжфазної межі (рис. 2, б). Після цього заростання прошарку (рис. 2, в) від центру до меж відбувається практично миттєво: час заростання складає порядку  $10^{-1}$  секунди, що становить мізерну частку часу затримки нуклеації. (Цей процес проаналізуємо в окремій статті.)

Перейдемо тепер до докладної аналізи можливих причин початкової появи нової фази на вістрі кремнієвого нанодроту. Для цього, аби прив'язатися до конкретних фізичних параметрів, оберемо як досліджувану систему пару Ni–Si, у якій утворюється моносиліцид ніклю NiSi, більшість необхідних параметрів для якого можна знайти або оцінити.

## 2. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДАНІ

Дані з розчинності ніклю у кремнії при високих температурах у рівновазі з фазою  $\text{Ni}_1\text{Si}_2$  можна одержати, наприклад, з [3]. Ця фаза є термодинамічно стійкою при високих температурах. Залежно від температури, ця розчинність змінюється у межах від  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  у мольних одиницях. Неважко оцінити мольну розчинність Ni в Si у «мета-квазірівновазі» (тобто у квазірівновазі у випадку коли відсутні інші фази) з  $\text{Ni}_1\text{Si}_1$   $x^e$  і чистим Ni  $x^{\text{max}}$  (індекс «max» вказує на те, що дана величина становить максимально можливе значення мольної концентрації ніклю у кремнії).

Для слабкого розчину ніклю у кремнії (який, що суттєво, є розчином втілення) ми можемо записати залежність Гіббсового потенціалу на один моль як функцію мольної концентрації у наступному вигляді:

$$g^m(x) = hx + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (1)$$

Тоді похідна по мольній концентрації буде

$$\frac{\partial g^m}{\partial x} = h + RT \ln \frac{x}{1-x} \approx h + RT \ln x \quad (\text{для малих } x). \quad (2)$$

Побудова спільних дотичних для такого слабкого твердого розчину з  $\text{Ni}_1\text{Si}_2$  («12»-фаза),  $\text{Ni}_1\text{Si}_1$  («11»-фаза) і майже чистим Ni («10»-фаза) дає:

$$h + RT \ln x_{12} = \frac{\Delta g_{12}^m}{1/3 - x_{12}} \approx \frac{\Delta g_{12}^m}{1/3}, \quad (3a)$$

$$h + RT \ln x^e = \frac{\Delta g_{11}^m}{1/2 - x^e} \approx \frac{\Delta g_{11}^m}{1/2}, \quad (3b)$$

$$h + RT \ln x^{\max} = \frac{0}{1 - x^{\max}} = 0. \quad (3в)$$

Тут  $\Delta g_{12}^m$  і  $\Delta g_{11}^m$  є оціночно ентальпіями перетворень (від'ємними), оскільки ентропійні доданки не мають надійного експериментального визначення:  $\Delta g_{12}^m \approx -30$  кДж/моль,  $\Delta g_{11}^m \approx -43$  кДж/моль [4]. Для числових оцінок візьмемо  $T \cong 1000$  К (доволі характерна температура для згаданих експериментів). Комбінуючи рівняння (3), одержуємо:

$$x^e = x_{12} \exp \left\{ \frac{2\Delta g_{11}^m - 3\Delta g_{12}^m}{RT} \right\} \approx 1,6x_{12} \cong 10^{-6}, \quad (4а)$$

$$x^{\max} = x_{12} \exp \left\{ \frac{0 - 3\Delta g_{12}^m}{RT} \right\} \approx e^{10} x_{12} \cong 10^4 x_{12} \cong 10^{-2}. \quad (4б)$$

### 3. МОДЕЛЬ ТА ОЦІНКИ

Для опису процесу проникнення атомів Ni в об'єм кремнійового нанодроту зробимо, перш за все, деякі якісні припущення про характер дифузійного контакту між ніклем і кремнієм. Враховуючи наявність оксидної плівки на обох дротах, виключатимемо вільний транспорт компонентів через поверхню. При цьому єдиним місцем можливого проникнення атомів є точка<sup>1</sup> механічного контакту нанодротів ніклю і кремнію, де передбачається певний пролом в оксидній плівці. Це дефектне місце є одночасно і воротами для атомів дифундуючого Ni, і бар'єром (перешкодою) при їхньому переході в об'єм кремнію. Оскільки насичений розчин Ni в кремнії (за відсутності силіцидів) має концентрацію  $x^{\max}$ , припускати, що повний потік атомів  $I$  через контакт (число атомів Ni, що проникають всередину дроту кремнію в одиницю часу) пропорційний відхилу локальної концентрації Ni в області контакту (з боку кремнію) від цього рівноважного значення:

$$I = \kappa (x^{\max} - x^{\text{contact}}), \quad (5)$$

де кінетичний коефіцієнт  $\kappa$  є спадною функцією величини бар'єру на контакті.

Як відомо, дифузія втілених атомів по міжвузлях ґратниці матриці основного компонента відбувається досить швидко. Так, коефіцієнт дифузії ніклю у кремнії, згідно з [5], може бути знайдено як

$$D_{\text{Ni}} = 6,3 \cdot 10^{-8} \exp \left\{ \frac{-0,76 \text{ eV}}{kT} \right\} [\text{м}^2/\text{с}], \quad (6)$$

<sup>1</sup> В дійсності під словом «точка» мається на увазі деяка ефективна область навколо точки геометричного дотику.

що при  $T \cong 1000$  К дає  $D_{\text{Ni}} \cong 10^{-11}$ . Настільки велике значення коефіцієнта дифузії дає підстави припускати перерозподіл ніклю в кремнії настільки швидким, що його розчин можна вважати практично однорідним, тобто

$$\Delta x \ll x^{\text{max}} - x^{\text{contact}}, \quad (7)$$

де  $\Delta x$  — перепад концентрацій ніклю на точковому контакті і біля поверхні силіциду. Щоб перевірити це припущення, запишемо вираз для потоку (5), прирівнявши його до дифузійного потоку ніклю всередині нанодроту у наближенні квазістаціонарного дифузійного (лінійного) профілю:

$$\kappa(x^{\text{max}} - x^{\text{contact}}) = \frac{\pi R^2}{\Omega} D_{\text{Ni}} \frac{\Delta x}{l}, \quad (8)$$

де  $R$  — радіус нанодроту;  $\Omega$  — атомовий об'єм силіциду,  $l \cong 10^{-6}$  м — віддаль до точкового контакту порядку довжини нанодроту.

Припущення (7) з урахуванням (8) дає критерій:

$$\kappa \ll \frac{\pi R^2 D_{\text{Ni}}}{\Omega l}. \quad (9)$$

Числове значення  $\kappa$  можна грубо оцінити з експерименту, застосовуючи наступні міркування. Оскільки, згідно (4),  $x^e \ll x^{\text{max}}$ , природньо припустити, що навіть при суттєвому пересиченні на нікель, що досягається у нанодроті,  $x^{\text{contact}} \ll x^{\text{max}}$ . Це дозволяє наближено записати (5) як  $\kappa = I/x^{\text{max}}$ . Оцінімо потік. Як було показано в [1], ріст силіциду відбувається пошарово і ступнево: кожний наступний одноатомовий шар наростає практично миттєво (порівняно з періодом очікування) після деякого інкубаційного часу енуклеації. Природньо припустити, що добування кожного нового атомового шару відбувається у приблизно однакових фізичних умовах, тобто (що для нас є єдино суттєвим) при однаковому ступені пересичення розчину ніклю. Отже, за час між двома послідовними актами добування кількість розчинених атомів ніклю змінюється на кількість таких у моноатомовому прошарку силіциду. Ця кількість, очевидно, рівна  $\Delta N = \frac{\pi R^2}{s_0}$ , де  $s_0$  — площа шару, що припадає на один атом

ніклю, за порядком величини  $s_0 \cong \Omega^{2/3}$ . Узявши  $R \cong 10$  нм і  $\Omega \cong 2 \cdot 10^{-29}$  м<sup>-3</sup>, маємо  $\Delta N \cong 4 \cdot 10^3$ . Час між добуванням двох послідовних площин, взятий з експерименту, за порядком величини складає кілька секунд: в середньому близько 4. Тоді  $I \cong \frac{\Delta N}{4 \text{ с}} \cong 10^3$  с<sup>-1</sup>,

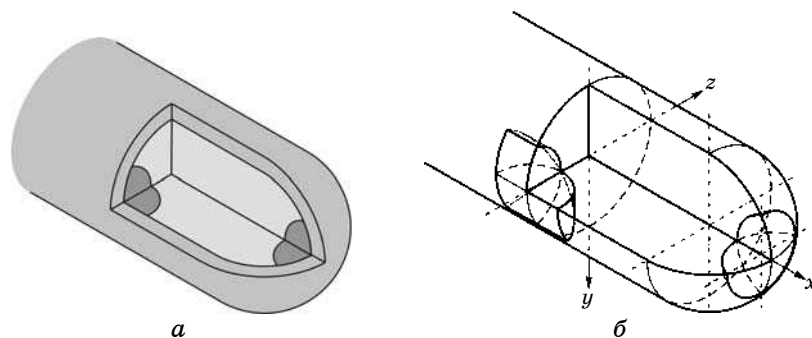
що дає  $k \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Ліва ж частина (9) має за порядком величини  $10^7 \text{ с}^{-1}$ , тобто критерій задовольняється.

Отже, розчин нікелю дійсно можна вважати однорідним в усьому об'ємі нанодроту кремнію упродовж часу затримки нуклеації, що спрощує процедуру обчислення нуклеаційного бар'єра.

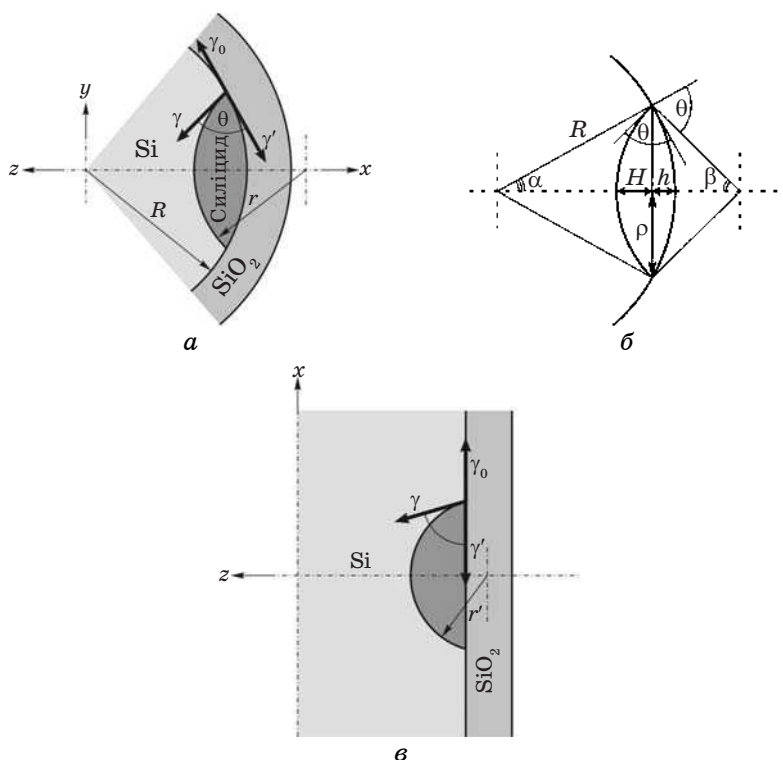
#### 4. УМОВИ КОНКУРЕНТНОГО ЗАРОДКУВАННЯ

Основне питання, на яке ми спробуємо дати тут відповідь, полягає у тому, чому, незважаючи на те, що точка контакту нікелевого нанодроту з кремнійовим знаходиться далеко від країв обох, утворення силіциду усе ж таки відбувається на кремнійовому вістрі, а не на циліндричній поверхні поблизу точки контакту. Як робочу гіпотезу ми висуваємо твердження про вплив кривини поверхні, на якій відбувається початкове зародкування. Припустимо, що зародки, які утворюються у деякому місці поверхні, підкоряються умовам механічної рівноваги, тобто кут змочування  $\theta$  однаковий вздовж усього периметра контакту. Ідея полягає у тому, що, в силу геометричних в'язей, які накладаються даною умовою, при фіксованому об'ємі зародка його поверхнева енергія на поверхні з більшою повною кривиною є меншою.

Будемо вважати форму кремнійової голки циліндричною зі сферичним вістрям (рис. 3). Розглянемо зародки силіциду, що виникають всередині голки на внутрішній поверхні оксидної плівки на вістрі і бічній стінці. Для числової оцінки внеску поверхневої енергії нам необхідно визначити форму зародку на кривій поверхні. Очевидно, що «вільна» поверхня зародка, утвореного на внутрішній частині сфери чи на площині, має сферичну форму. Проблема полягає у



**Рис. 3.** Схема утворення зародку силіциду на вістрі (під куполом) голки та на її бічній поверхні: *a* — прикінцева частина нанодроту із оксидною плівкою та двома зародками (темним кольором); *b* — контурний рисунок без оксидної плівки із зображенням невидимих ліній та осей перетинів.



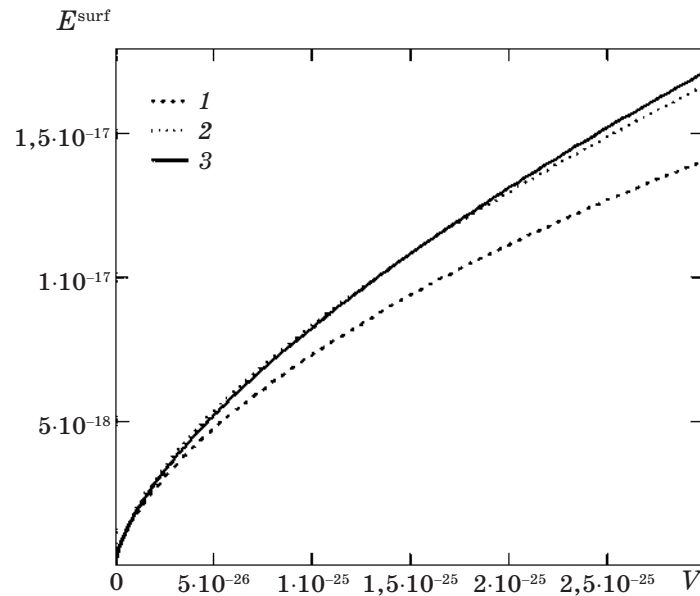
**Рис. 4.** Перетини через зародки: *a* — через вісь дроту (вісь  $x$ ) для зародка на вістрі та поперечний перетин дроту через центр зародка на бічній поверхні (площина  $yz$ ; див. рис. 3, б); *б* — елементи перерізу *a*; *в* — переріз вздовж твірної циліндра через центр зародка на бічній поверхні. На кожному з перетинів *a*, *в* жирними стрілками показано діаграму поверхневих натягів, що визначає механічну рівновагу та кут змочування  $\theta$ .

тому, що істинна поверхня зародка, утвореного на внутрішній бічній поверхні циліндра є доволі складною, і її обрахунок вимагає невідправдано громіздких математичних процедур. Тому зробимо деякі спрощувальні припущення.

Будемо вимагати виконання умов механічної рівноваги на лініях потрійного контакту лише у головних перетинах зародка (площини  $xz$  і  $yz$ ; рис. 3, б, рис. 4, а, б). Повна ж поверхня зародка утворена перетином трьох циліндричних поверхонь, один з яких являє собою бічну стінку голки кремнію, а два інші сполучаються у вершині зародка і мають вісі, паралельні осям  $x$  і  $y$  (рис. 3), а у площинах  $xz$  та  $yz$  перетинаються з поверхнею голки під кутом  $\theta$  (рис. 4, а, б).

Неважко підрахувати поверхневу енергію зародка, що виникає на пласкій, сферичній (на вістрі голки) і циліндричній (у прийнятих припущеннях) поверхнях залежно від їх об'єму, застосовуючи в





**Рис. 5.** Залежність поверхневої енергії (вісь ординат, у [Дж]) зародка від його об'єму (у [м<sup>3</sup>]) для випадку зародка на сфері (крива 1), зародка на бічній поверхні циліндра із застосуванням спрощувальних припущень про його форму (крива 2) та для зародка на площині (крива 3). Видно, що для великих об'ємів поверхнева енергія збільшується у такій послідовності зростання номерів кривих, що фізично зрозуміло. Зміна місцями кривих 2 і 3 при малих об'ємах зумовлена модельними припущеннями про форму зародка на циліндричній стінці.

останньому випадку числове інтегрування. Вона, очевидно, дорівнює:

$$E^{\text{surf}} = \gamma S^{\text{Si/silicide}} - \Delta S^{\text{silicide/oxide}}, \quad (10)$$

де  $\Delta = \gamma_0 - \gamma'$ , а  $\gamma$ ,  $\gamma_0$ ,  $\gamma'$  — поверхневі натяги на межах Si/силіцид, Si/оксид і силіцид/оксид відповідно. При пробних параметрах  $\gamma = 10^{-1}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\Delta = 0$  ( $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) і радіусі голки  $R = 10$  нм залежність

$E^{\text{surf}}$  від об'єму зародка для трьох вказаних випадків представлена на рис. 5. Як і слід було очікувати, для зародків на пласкій і циліндричній поверхнях поверхнева енергія завжди вища, ніж для таких на внутрішній поверхні сфери. Однак для малих розмірів зародки на циліндричній стінці виявляють більшу поверхневу енергію, що неприродно. Це є наслідком наближення форми, і при збільшенні розмірів цей ефект зникає: енергія зародків на площині стає мак-

симальною серед усіх трьох випадків. Зрозуміло, що такий перехід настає при різному об'ємі зародка залежно від параметрів системи (від поверхневих натягів) і заздалегідь невідомо, починаючи з якого розміру зародка можна використовувати наближені формули. Однак для подальших оцінок нам необхідно мати регулярну процедуру обчислень, вільну від такого невизначеного критерію. Тому скрізь у подальшому будемо порівнювати результати лише для зародків на сферичній і пласкій поверхнях, маючи на увазі, що для зародка на циліндрі вони мають проміжне значення.

## 5. ОБЧИСЛЕННЯ НУКЛЕАЦІЙНОГО БАР'ЄРУ З УРАХУВАННЯМ ЗБІДНЕННЯ

Як відомо [2], в обмеженому об'ємі нанометрового масштабу, на відміну від макросистем, зародкування можливе не завжди, оскільки у малих частинках виникнення і ріст навіть одного зародка суттєво збіднює матрицю за її складом, що призводить до монотонного росту термодинамічного потенціалу системи. У нашому випадку, незважаючи на досить великі (у атомових масштабах) розміри наноголки (довжина кілька мікронів при радіусі у кілька десятків нанометрів), ефект виснаження матриці по ніклю може бути суттєвим у силу малости концентрації самого розчину. Остання обставина може мати місце з причини існування кінетичного бар'єра на контакті. Дійсно, до досягнення рівноважного значення концентрації ніклю в матриці  $x^e$  (що відбувається за скінчений час) утворення силіциду в принципі неможливе. При слабкому ж пересиченні  $x > x^e$  можливість утворення критичного зародка у скінченому об'ємі залежить від  $x$ . Необхідний ступінь пересичення досягається за скінчений інтервал часу. Якщо час утворення і росту зародка до критичного розміру малий у порівнянні з часом насичення розчину (як видно з (4),  $x^e \ll x^{\max}$ ), то зародкування може відбуватися у ході насичення. У цьому випадку критичний розмір (і термодинамічний бар'єр перетворення) може бути високим.

Обчислимо термодинамічний бар'єр зародкування силіциду ніклю у чистому кремнії, покритому оксидною плівкою, на вістрі голки (сферичній поверхні) та на пласкій поверхні. Повна зміна термодинамічного потенціалу системи з  $N_0$  атомів з початковою мольною концентрацією  $x$  при утворенні у ній зародка з  $N$  частинок, очевидно, буде дорівнювати

$$\frac{\Delta G}{kT} = N g_0 + E^{\text{surf}} + (N_0 - N) g(x') - N_0 g(x), \quad (11)$$

де  $g_0$  — термодинамічний потенціал силіциду на один атом в одиницях  $kT$ ,  $E^{\text{surf}}$  — поверхнева енергія зародка (11),  $g(x)$  — функція

термодинамічного потенціалу розчину на один атом ніклю в одиницях  $kT$ ,  $x'$  — змінена концентрація в матриці при утворенні зародку. Її можна визначити із закону збереження атомів при перетворенні:  $N_0x = Nx_0 + (N_0 - N)x'$  ( $x_0 = 1/2$  — концентрація ніклю в силіциді), звідки зразу маємо:

$$x' = \frac{N_0x - Nx_0}{N_0 - N}. \quad (12)$$

Згідно з (1),

$$g(x) = \frac{g^m(x)}{RT} = \varepsilon x + x \ln x, \quad (13)$$

де  $\varepsilon = \frac{h}{RT}$ . Кількості атомів виразимо через об'єми відповідних фаз:

$$N_0 = V_0/\Omega, \quad (14a)$$

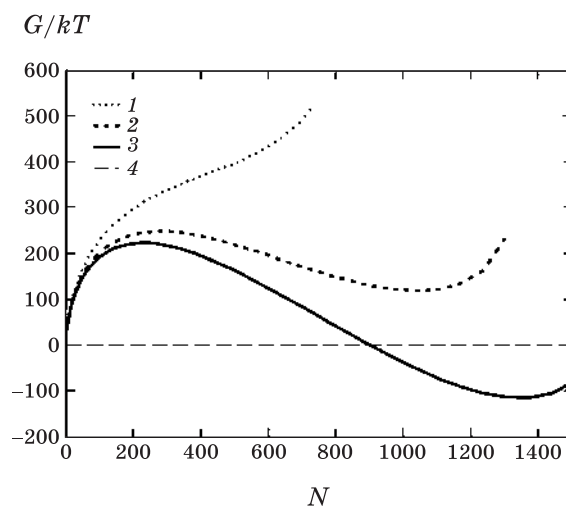
$$N = V/\Omega. \quad (14б)$$

Об'єм і поверхневу енергію зародку зі сферичною «вільною» (Si/силіцид) поверхнею на сфері і на площині за заданого кута змочування  $\theta$  виразимо аналітично з простих геометричних міркувань.

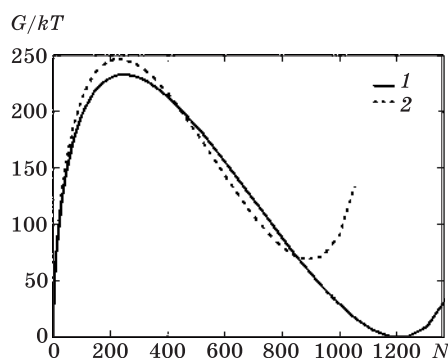
Підставимо (11), (13), (14) в (10) для голки мікронного розміру при наступних значеннях параметрів:  $g = 8 \cdot 10^{-1}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\Delta = -0,247$  Дж/м<sup>2</sup>, що дає для кута змочування  $\theta \approx 0,6\pi$ ;  $\varepsilon \sim 3$  ( $h$  можна оцінити з (рис. 3, б), використовуючи (рис. 4, а),  $g_0 \cong \Delta g_{11}/(RT) \cong 5$ . Рівноважне значення концентрації ніклю в розчині виходить при цьому наступним:  $x^e \cong 0,8 \cdot 10^{-6}$ .

Обрахунок термодинамічного бар'єра перетворення при кількох різних значеннях пересичення дає результат, представлений на рис. 6. При малих пересиченнях перетворення у наноголці заборонене (крива 1). При подальшому збільшенні пересичення зародкування стає можливим, але нова фаза є термодинамічно невигідною, оскільки мінімум кривої  $\Delta G$  лежить вище вихідного значення, відповідного неперетвореній матриці (крива 2). І, нарешті, при подальшому збільшенні пересичення мінімум  $\Delta G$  стає нижче нуля (крива 3), що робить більш вигідною нову фазу.

Далі (рис. 7) наводиться результат обчислення термодинамічного бар'єра для зародка на кривій і пласкій поверхнях для пересичення  $x/x^e = 55,35$ , при якому зародок на вістрі голки стає невигідним. З графіків ясно видно, що бар'єр для зародка на пласкій поверхні є відчутно вищим (порядку  $15kT$ ) такого на вістрі. Слід чекати, що різниця бар'єрів для зародка на внутрішній циліндричній поверхні складатиме порядку десятка  $kT$ , що все ще суттєво. У вираз для



**Рис. 6.** Залежність термодинамічного потенціалу в Джовлях, віднесеного до  $kT$ , при утворенні кластера силіциду на вістрі голки від кількості атомів ніклю для трьох різних початкових пересичень:  $x/x^e = 30$  (крива 1),  $x/x^e = 50$  (крива 2),  $x/x^e = 60$  (крива 3).



**Рис. 7.** Залежність термодинамічного потенціалу в Джовлях, віднесеного до  $kT$ , при утворенні кластера силіциду від кількості атомів ніклю для кластера на вістрі голки (крива 1) та для кластера на плоскій поверхні оксиду (крива 2).

швидкості утворення критичного зародку входить  $\exp\left\{-\frac{\Delta G^{\text{crit}}}{kT}\right\}$ ,

де  $\Delta G^{\text{crit}}$  — значення для критичного зародку (льокальний максимум  $\Delta G$ ), тому різниця  $\Delta G^{\text{crit}}$  навіть на  $(5-10)kT$  потягне зміну часу зародкування на кілька порядків (навіть з урахуванням інших кінетичних факторів).

Таким чином, зародкування на вістрі відбувається значно швидше. У ситуації ж, коли утворився закритичний зародок, пересичення вже перестає суттєво змінюватися, оскільки концентрація в матриці прямує до рівноваги з новоутвореним силіцидом. Це робить повторне зародкування у новому місці практично неможливим.

## 7. ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто і теоретично досліджено реакцію між чистим металом (на прикладі ніклю) та кремнієм у нанодроті кремнію, що спостерігалася в експерименті. У ході виконаної кількісної аналізи встановлено, що суттєва відмінність кривини нанодроту на його вістрі та в точках бічної поверхні може слугувати причиною початкового зародкування силіциду саме на кінці нанодроту. Поява нової фази на вістрі практично унеможлиблює виникнення нових зародків в інших місцях, що пояснює виявлений в експериментах факт росту силіциду з кінців нанодроту. Приведені у статті аргументи не виключають можливості гетерогенного зародкування на вістрі, бар'єр якого має бути суттєво нижчим від того, який одержується в нашій аналізі. При цьому висновки даної роботи є тим надійнішими, чим менший поперечний розмір нанодроту кремнію використовується в експерименті. Таким чином, для дуже малих нанометрових систем така геометрія реакцій має бути загальною рисою.

## ПОДЯКА

Робота виконувалася у рамках спільного українсько-французького проекту (програма «Дніпро»). Автори висловлюють подяку проф. К. Н. Ту (Лос-Анджелес, США) і проф. Ф. Одажу (Гренобль, Франція) за плідні обговорення.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yi-Chia Chou, Wen-Wei Wu, Lih-Juann Chen, and King-Ning Tu, *Nano Lett.*, **9**, No. 6: 2337 (2009).
2. Yi-Chia Chou, Wen-Wei Wu, Shao-Liang Cheng, Bong-Young Yoo, Nosang Myung, Lih J. Chen, and K. N. Tu, *Nano Lett.*, **8**, No. 8: 2194 (2008).
3. Y. Yamaguchi, M. Yoshida and H. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**: 714 (1963).
4. W.-G. Jung and M. Yoo, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **35**, No. 12: 2011 (2003).
5. F. H. M. Spit, D. Gupta, and K. N. Tu, *Physical Review B*, **39**, No. 2: 1255 (1989).