

Имитационное моделирование роста нитевидных нанокристаллов GaAs: каталитический и самокаталитический рост

© М.В. Князева^{*†}, А.Г. Настовьяк^{*}, И.Г. Неизвестный^{*†}, Н.Л. Шварц^{*†}

^{*} Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

[†] Новосибирский государственный технический университет, 630092 Новосибирск, Россия

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 15 июня 2014 г.)

Предложена кинетическая решеточная модель Монте-Карло роста нитевидных нанокристаллов GaAs на основе механизма пар-жидкость-кристалл. Реализован модельный каталитический и самокаталитический рост нитевидных нанокристаллов на поверхности GaAs(111)В. Продемонстрирована зависимость морфологии растущих нанокристаллов от параметров роста. При самокаталитическом росте, когда в качестве катализатора роста выступали капли галлия, скорость роста нитевидных нанокристаллов линейно зависела от потока мышьяка в широком диапазоне потоков мышьяка. Убывающая зависимость скорости самокаталитического роста нитевидных нанокристаллов от исходного диаметра капли галлия оказалась менее крутой, а оптимальная температура роста выше, чем при каталитическом росте. Показано, что самокаталитический рост более чувствителен к соотношению потоков галлия и мышьяка, чем каталитический.

1. Введение

Интерес к нитевидным нанокристаллам (ННК) на основе соединений $A^{III}B^V$ обусловлен перспективой их применения в современных нано- и оптоэлектронных приборах [1–4]. Основным механизмом роста GaAs ННК является рост из каталитических капель-затравок по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [5]. Наиболее распространенным катализатором роста остается золото, обеспечивающее максимальную скорость роста длинных вертикальных нанокристаллов [6–8]. Однако существуют серьезные недостатки такого катализатора [9]. Известно, что Au создает в полупроводнике ловушки, приводя к деградации электрических и оптических характеристик структур на основе ННК. Поэтому в качестве вещества активатора для роста ННК предпочтительнее использовать другие металлы. Перспективным оказывается самокаталитический рост GaAs ННК, когда катализатором является один из составляющих компонентов нанокристалла — Ga [10–13]. Для роста вертикальных ННК используют, как правило, поверхности GaAs(111)В. Большое внимание уделяется вопросам, связанным с процессом зарождения нового слоя на границе раздела между каплей катализатора и кристаллической фазой GaAs [14], с формой ННК и устойчивостью их роста [15–18]. В работе [19] уточнялись модели начальных стадий каталитического роста GaAs ННК. Было показано, что процессы нуклеации на границе раздела отвечают как за морфологию растущего слоя, так и за переход из кубической (ZB) в гексагональную (WZ) кристаллическую фазу в процессе роста [20–22]. В [15] отмечалось, что стабильность самокаталитического роста очень чувствительна к соотношению поверхностных энергий на границе трех фаз, присутствующих в системе. Рассматривалась роль нелинейных эффектов при

росте ННК [23]. Теоретически с использованием метода функционала плотности изучалась каталитическая роль золота при росте GaAs ННК [24]. За последние несколько лет достигнуты большие успехи в технологии самокаталитического роста. GaAs ННК выращивают как на поверхностях GaAs разной ориентации [10–12,25], так и на поверхностях Si(111) [26–28]. При использовании любой подложки необходимым условием роста является наличие тонкого слоя диоксида кремния на поверхности. По современным представлениям при осаждении галлия на такую поверхность галлий, вступая в химическую реакцию с SiO_2 , образует летучие молекулы окиси галлия и монооксида кремния, приводя к образованию сквозных отверстий, где и формируются капли галлия. Считается, что пленка окисла играет роль маски при последующем росте ННК, а направление роста задается ориентацией поверхности кристаллической подложки [11]. Распространен и селективный рост в отверстиях окисла, полученным методом электронно-лучевой литографии [29]. Известно, что самокаталитический рост более чувствителен к потоку мышьяка, чем рост из золотых капель-затравок [30]. Характеристики роста ННК заметно отличаются при замене катализатора (золота на галлий). Это может быть связано с меньшим поверхностным натяжением галлиевой капли по сравнению с каплей расплава золото-галлий и разными условиями нуклеации на границе раздела. В работах [15,16] отмечалось, что при росте ННК из галлиевых капель иначе происходит формирование нового слоя на границе раздела капля-кристалл. Если в капле состава Au-Ga нуклеация, как правило, начинается около тройной линии, то при самокаталитическом росте зародыши нового кристаллического слоя образуются в центре [21].

Теоретические и расчетные работы, посвященные механизмам роста ННК [23,30–33], помогли понять ряд экспериментальных результатов по самокаталитическо-

[†] E-mail: km.rus@mail.ru

му росту. В [30] подробно исследуется влияние мышьяка на характеристики роста. Однако механизм самокаталитического роста включает в себя много сложных процессов, учет которых не позволяет получить строгое аналитическое решение [33]. Одним из наиболее подходящих методов для выяснения кинетики и деталей роста наноструктур является моделирование методом Монте-Карло (МК), дающее возможность исследовать кинетические атомарные процессы в сложных физико-химических системах с размерами, сопоставимыми с реальными размерами нанобъектов. Большое преимущество имеют решеточные МК модели, обладающие высоким быстродействием. В работе [34], посвященной формированию квантовых точек InAs с помощью SOS (solid on solid) Монте-Карло модели, анализировались начальные стадии заполнения массива отверстий на поверхности GaAs(001) материалом InAs. К настоящему времени опубликовано несколько работ по имитационному моделированию роста нитевидных нанокристаллов, в которых рассматривались отдельные аспекты их формирования [35–37]. В работе [38] была предложена и реализована МК модель роста однокомпонентных ННК. В настоящей работе представлены результаты моделирования методом Монте-Карло роста GaAs ННК как с использованием золота, так и галлия в качестве катализаторов роста.

2. Модель Монте-Карло

Моделирование осуществлялось с использованием пакета программ SilSim3D на базе решеточной МК модели [39]. В основу МК модели роста GaAs ННК был положен классический механизм ПЖК. Основные процессы, заложенные в модель, изображены на рис. 1. Жидкая фаза в решеточной модели роста GaAs ННК имитировалась подобно тому, как это было сделано в работе [38], описывающей рост Si ННК. При моделировании роста ННК на основе соединений A^{III}BV необходимо учитывать разную растворимость компонентов в капле катализатора и разную летучесть компонентов III и V группы, а также изменение поверхностного натяжения капли при изменении ее состава.

В модели Монте-Карло при каталитическом росте на поверхность GaAs(111)В с каплями золота осаждался поток Ga в атомарном виде и поток молекулярного мышьяка As₂. Молекулярный мышьяк мог десорбировать с поверхности или диссоциировать. Атомы мышьяка либо встраивались в поверхность GaAs, либо растворялись в капле золота и диффундировали к границе раздела капля–кристалл. Считалось, что золото обладает каталитическим свойством по отношению к мышьяку, т. е. энергетический барьер диссоциации молекулярного мышьяка на атомарный на поверхности золотой капли заметно понижался. Кроме того, учитывалось уменьшение коэффициента диффузии As₂ по поверхности золота. ПЖК механизм роста основан на существовании

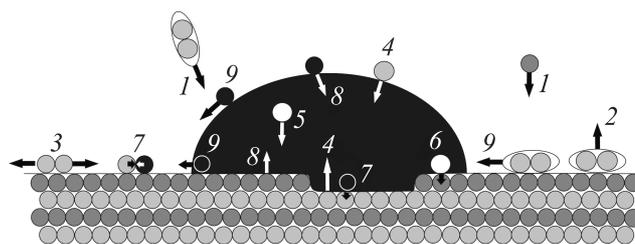


Рис. 1. Модельная система и возможные процессы в ней: 1 — осаждение молекул As₂ и атомов Ga, 2 — десорбция As₂, 3 — диссоциация As₂, 4 — растворение As в каплю, 5 — диффузия атомов внутри капли, 6 — кристаллизация As на границе раздела капля–кристалл, 7 — кристаллизация Ga, 8 — растворение Ga в каплю, 9 — диффузия Ga, As и As₂ по поверхности. Черный — материал катализатора (Au/Ga(liq)), серый — Ga(s), светло-серый — As(s), белый — As(liq).

низкотемпературной эвтектики соединения катализатора с материалом ННК. Как следует из фазовых диаграмм тройного соединения Ga-As-Au [40], для типичных температур роста GaAs ННК 500–600°C каталитическая капля находится в жидком состоянии и представляет собой расплав золота и галлия с небольшим количеством мышьяка. В отличие от простой бинарной фазовой диаграммы для Si-Au с точно фиксированной температурой эвтектики, для Au-Ga фазовая диаграмма гораздо сложнее [40,41]. Для тройного соединения Ga-As-Au существует несколько эвтектических температур, соответствующих разным составам капли [42]. Для имитации каталитического роста GaAs ННК использовалась 6-компонентная система: As₂, Ga(s), Ga(liq), As(s), As(liq) и Au — молекулярный мышьяк, галлий и мышьяк в твердой и жидкой фазах соответственно и золото. Ключевой проблемой моделирования Монте-Карло является корректный выбор энергий активации элементарных процессов. Рассматривались следующие элементарные процессы: адсорбция Ga и As₂, распад и образование молекулярного мышьяка на поверхности, десорбция As₂, Ga(s), Ga(liq), растворение атомарного мышьяка и галлия в капле катализатора, диффузия внутри капли, кристаллизация Ga(liq) и As(liq) на границе раздела капля–GaAs, диффузионные перемещения всех компонент (рис. 1). Энергетические параметры определяют физико-химическую природу моделируемой системы. При описании взаимодействия между атомами галлия и мышьяка на основании литературных данных [43] были выбраны следующие соотношения между энергиями связей: $E_{\text{Ga-Ga}} < E_{\text{As-As}} < E_{\text{Ga-As}}$. Такое соотношение подтверждает и тот факт, что температуры плавления Ga и GaAs равны 29.8 и 1238°C; для мышьяка температура возгонки 600°C, а температура плавления 817°C [44]. Межатомные энергии связей на поверхности отличаются от значений энергий связей в объеме, поэтому мы оценили энергии поверхностных связей, сопоставив модельные и экспериментальные

данные по плотности островков на начальных стадиях эпитаксии при осаждении 0.2 монослоя (МС) арсенида галлия на поверхность GaAs(111)А [45]. Плотность островков зависела от ряда энергетических параметров, но наиболее чувствительна оказалась к значениям энергии $E_{\text{Ga-As}}$. Энергия активации десорбции молекулярного мышьяка в модели $E_{\text{des-As}_2}$ определяется энергией активации диффузии $E_{\text{dif-As}_2}$ и барьером на сублимацию $E_{\text{sub-As}_2}$: $E_{\text{des-As}_2} = E_{\text{sub-As}_2} + E_{\text{dif-As}_2}$. Важными параметрами эпитаксиального роста слоев GaAs являются энергии активации диссоциации As_2 (E_{r1}) $\text{As}_2 \rightarrow \text{As} + \text{As}$ и образования As_2 (E_{r2}) $\text{As} + \text{As} \rightarrow \text{As}_2$. Эти энергии определяют встраивание As в растущий слой. Для равновесной газовой фазы в экспериментальной [46] и расчетной [47] работах были получены значения энергии активации распада молекулярного мышьяка 3.99 и 3.58 эВ соответственно, а также выполнялось соотношение $E_{r1} > E_{r2}$. На поверхности кристалла эти энергии могут значительно изменяться, поэтому в нашей модельной системе значения энергий диссоциации и образования As_2 были выбраны таким образом, чтобы в условиях газовой фазы приведенное соотношение выполнялось, а на поверхности GaAs становилось обратным в соответствии с диаграммой в [48]. Так как молекулярный мышьяк из потока, попадая на поверхность, сначала находится в физадсорбированном состоянии, для его описания был введен еще один параметр — коэффициент прилипания, зависящий от температуры. Только после введения в модель коэффициента прилипания удалось согласовать модельные и экспериментальные температурные зависимости коэффициента встраивания мышьяка [48].

Атомарные процессы, происходящие в жидкой капле и на границе раздела капля–кристалл, в решеточной модели имитировались с помощью нескольких реакций. Растворение галлия в капле золота описывалось реакцией: $\text{Ga(s)} + \text{Au} \rightarrow \text{Ga(liq)} + \text{Au}$; растворение мышьяка — реакцией: $\text{As(s)} + \text{Au} \rightarrow \text{As(liq)} + \text{Au}$. Диффузия галлия и мышьяка в жидкой капле была реализована с помощью обменных реакций $\text{Ga(liq)} + \text{Au} \rightarrow \text{Au} + \text{Ga(liq)}$ и $\text{As(liq)} + \text{Au} \rightarrow \text{Au} + \text{As(liq)}$. Кристаллизация галлия на границе раздела капля–кристалл происходила только при контакте с твердой фазой мышьяка: $\text{Ga(liq)} + \text{As(s)} \rightarrow \text{Ga(s)} + \text{As(s)}$, а кристаллизация мышьяка — только при контакте с твердой фазой галлия: $\text{As(liq)} + \text{Ga(s)} \rightarrow \text{As(s)} + \text{Ga(s)}$. Параметрами, определяющими состав капли, являются энергии активации растворения полупроводникового материала в капле золота, энергии активации диффузии галлия/мышьяка в капле и энергия активации процесса кристаллизации на границе раздела капля–кристалл. В соответствии с фазовой диаграммой для тройной системы Ga-As-Au концентрация галлия в жидкой фазе возрастает с температурой [40], поэтому энергия активации растворения галлия в капле была выбрана больше, чем энергия активации кристаллизации галлия на границе раздела.

Энергии активации всех восьми реакций, рассматриваемых в модели, зависели от окружения реагентов.

При самокаталитическом росте в качестве катализатора выступают капли галлия. Известно, что рост ННК возможен, только если поверхность арсенида галлия покрыта пленкой (чаще всего окислом), выполняющей роль маски. Для имитации самокаталитического роста GaAs ННК рассматривалась 6-компонентная система: As_2 , Ga(s) , Ga(liq) , As(s) , As(liq) и M_f — молекулярный мышьяк, галлий и мышьяк в твердой и жидкой фазах соответственно и материал пленки-маски. Помимо элементарных процессов, описанных для каталитического роста GaAs ННК, также учитывалось плавление кластеров галлия, так как при температурах роста (750–950 К) Ga находится в жидком состоянии. Предполагалось, что материал пленки слабо взаимодействует с остальными компонентами модельной системы. Кроме того, коэффициент прилипания считался не зависящим от температуры. Предполагалось, что жидкий галлий оказывает каталитическое действие на мышьяк. Реакции растворения, диффузии и кристаллизации галлия и мышьяка описывались аналогично тому, как это было сделано при моделировании каталитического роста с учетом замены материала катализатора. С помощью предложенной модели Монте-Карло был реализован модельный рост GaAs ННК.

3. Результаты моделирования

Вначале был рассмотрен процесс формирования капли катализатора эвтектического состава Au-Ga. Подобно тому, как это делается в эксперименте [7], на поверхность GaAs(111)В осаждалось 2.5 МС золота, затем проводился отжиг при $T = 850$ К. Золото собиралось в капли, причем в золоте растворялось заметное количество галлия и незначительное количество мышьяка. Состав капли определялся значениями энергий активации процессов растворения и кристаллизации галлия и мышьяка. При выборе значений этих энергий мы опирались на данные экспериментальной работы [49]: при $T = 590^\circ\text{C}$ жидкая капля должна содержать 25 ат% галлия и менее 1 ат% мышьяка. При отжиге капель

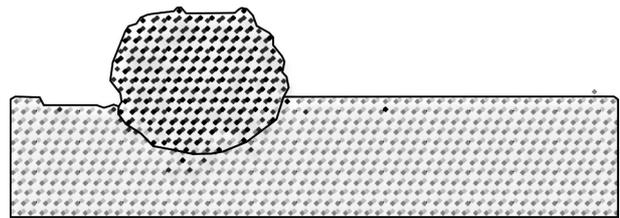


Рис. 2. Фрагмент поперечного сечения модельной поверхности после отжига пленки золота на поверхности GaAs(111)В при температуре 850 К. Темно-серый — Au, черный — Ga(liq), серый — Ga(s), светло-серый — As(s), сплошной линией выделена граница раздела капля–подложка.

золота в модельной системе наблюдался эффект незначительного углубления капли в подложку за счет растворения в капле галлия и некоторого количества мышьяка из подложки (рис. 2).

При одновременном осаждении галлия и мышьяка наблюдался рост GaAs ННК. Было проанализировано, как меняется состав капли катализатора при изменении температуры и интенсивности потоков. Получены возрастающие зависимости концентрации растворенного галлия в капле катализатора от температуры и потока галлия в процессе роста. Этот результат качественно согласуется с недавними экспериментами [50], в которых при понижении отношения потока мышьяка к потоку галлия наблюдалось заметное увеличение растворенного в капле галлия. Процессы, происходящие на границе раздела капля-кристалл (растворение и кристаллизация Ga и As), определяют не только состав капли катализатора, стехиометрию растущего ННК, но и влияют на его морфологию. В процессе роста морфология ННК может сильно изменяться, поскольку определяющую роль в формировании ННК играет качество границы раздела капля-кристалл. В ряде случаев наблюдалось формирование не плоской, а фасетированной поверхности границы раздела, что приводило к изменению направления роста ННК, разделению капли катализатора на несколько частей, ветвлению растущего ННК или полному прекращению роста.

3.1. Рост GaAs ННК на поверхности, активированной золотом

Моделирование каталитического роста осуществлялось при температурах $T = 750\text{--}950\text{ К}$, скоростях осаждения галлия $F_{\text{Ga}} = 0.3\text{--}3.5\text{ МС/с}$ и различных потоках As_2 . Модельные диаметры исходной капли катализатора находились в диапазоне от 4 до 8.4 нм. Следует отметить, что в эксперименте минимальный размер диаметра капли катализатора, с которого начинается рост GaAs ННК, обычно превышает 10 нм [51], однако в работе [52] наблюдался рост ННК начиная с 3 нм. Были получены модельные зависимости скорости роста ННК от температуры, размеров капли катализатора и интенсивности потоков Ga и As_2 . Рост ННК наблюдался лишь в определенном диапазоне температур и соотношений потоков галлия и мышьяка.

На рис. 3, *a* представлена зависимость скорости роста ННК от температуры. При температурах ниже 700 К происходило зарастание капелек золота слоем арсенида галлия и роста ННК не наблюдалось. При температурах выше 900 К роста ННК тоже не происходило. При высоких температурах прекращение роста ННК было обусловлено уменьшением концентрации растворенного мышьяка в капле из-за повышения десорбции As_2 . Оптимальная температура роста, соответствующая максимальной скорости роста, равнялась 850 К. Следует отметить, что в эксперименте стандартная температура роста GaAs ННК составляет 850 К. При заданном потоке Ga

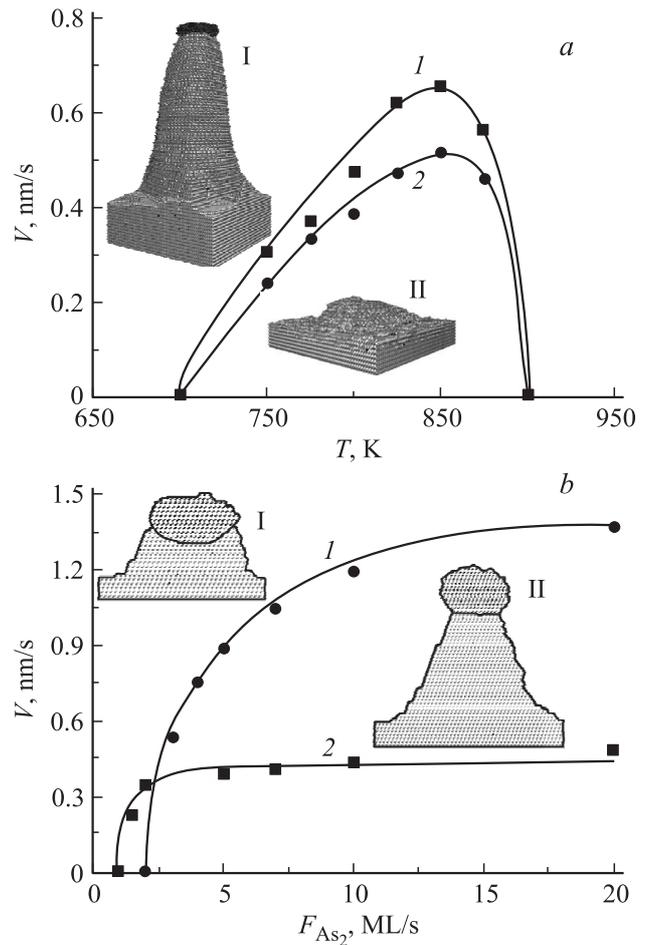


Рис. 3. *a* — температурная зависимость скорости роста ННК: 1 — $d = 5.3\text{ нм}$, 2 — $d = 7.4\text{ нм}$; на вставке — 3D вид модельной поверхности при одновременном осаждении Ga и As_2 при $T = 850\text{ К}$ (I) и 700 К (II); *b* — зависимость скорости роста ННК от потока мышьяка при $T = 850\text{ К}$ для двух потоков галлия: 1 — $F_{\text{Ga}} = 1.5\text{ МС/с}$, 2 — $F_{\text{Ga}} = 0.5\text{ МС/с}$; на вставке — сечения ННК при $F_{\text{Ga}} = 0.5\text{ МС/с}$ для двух потоков мышьяка: $F_{\text{As}_2} = 2$ (I), $F_{\text{As}_2} = 5\text{ МС/с}$ (II).

скорость роста ННК оказывалась нелинейно зависящей от величины потока мышьяка (рис. 3, *b*). При малом потоке As_2 большая часть мышьяка из-за десорбции не успевает достичь капли и роста не происходит. Ситуация похожа на картину отжига. Затем скорость роста возрастает и выходит на насыщение, переставая зависеть от потока мышьяка. Качество границы раздела капля-ННК существенно зависит от соотношения потоков $F_{\text{As}_2}/F_{\text{Ga}}$. При малом отношении потоков граница раздела имеет чашеобразную форму. Выглаживание границы раздела происходит при значительном избытке мышьяка. В условиях избытка мышьяка скорость роста ННК увеличивалась с увеличением потока галлия. При выборе оптимальных условий роста необходимо контролировать не только скорость роста, но и качество границы раздела. Качество границы раздела определяется как соотношением потоков галлия и мышьяка, так и

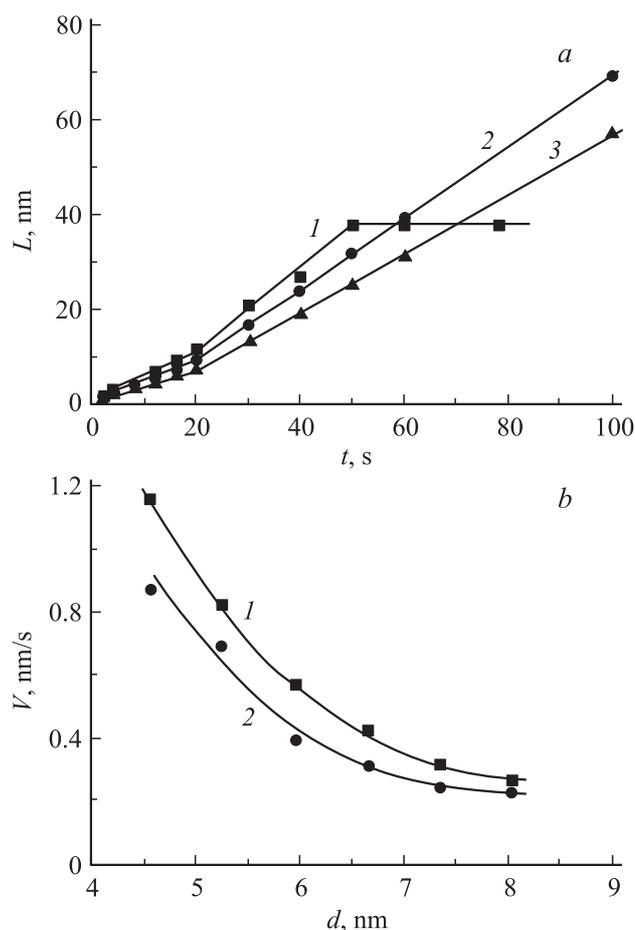


Рис. 4. *a* — зависимость длины ННК от времени осаждения при $T = 850$ К, $F_{Ga} = 0.5$ MC/c, $F_{As_2} = 5$ MC/c: 1 — $d = 4.6$, 2 — $d = 5.3$, 3 — $d = 6.7$ нм; *b* — зависимость скорости роста ННК от диаметра капли при двух потоках галлия: 1 — $F_{Ga} = 0.5$, 2 — 0.3 MC/c.

интенсивностью потока галлия. С учетом этого были определены оптимальные параметры каталитического роста: $T = 850$ К, $F_{As_2}/F_{Ga} \geq 6$ (при $F_{Ga} = 1$ MC/c).

Были получены зависимости длины ННК от времени осаждения Ga при разных диаметрах капли катализатора. В модельном эксперименте наблюдалось ограничение длины ННК со временем роста, причем чем меньше был диаметр ННК, тем меньшей длины он мог достигнуть (рис. 4, *a*). При моделировании была получена убывающая зависимость скорости роста от диаметра капли (рис. 4, *b*), что согласуется с данными эксперимента [53]. Была проанализирована зависимость скорости роста от плотности расположения ННК. Все модельные эксперименты соответствовали случаю, когда расстояния между ННК меньше, чем длина диффузии Ga по подложке. При уменьшении плотности ННК увеличивается количество вещества (галлия), которое собирается с подложки и участвует в росте. Это фактически эквивалентно увеличению потока галлия, что приводит к увеличению скорости роста ННК. Показано,

что морфология растущих ННК зависит от процессов нуклеации нового бислоя на границе раздела капли катализатора с кристаллом. Зарождение нового слоя, как правило, начиналось около тройной линии. Энергии активации процессов кристаллизации на границе раздела и растворения галлия и мышьяка в золоте определяют скорость роста ННК и гладкость границы раздела. Уточнение энергетических параметров модели позволило приблизить значение скоростей роста ННК (0.2–1.4 нм/с) к экспериментальным (0.8–1.2 нм/с) [52].

3.2. Самокаталитический рост

Моделирование самокаталитического роста ННК осуществлялось при температурах $T = 750$ – 950 К, скоростях осаждения галлия $F_{Ga} = 1$ – 6 MC/c и соотношениях потоков $F_{As_2}/F_{Ga} = 0.25$ – 4 . Диапазон ростовых условий выбирался исходя из экспериментальных данных по самокаталитическому росту GaAs ННК [10,11,26,27,54]. Исходная подложка представляла собой полубесконечный кристалл GaAs с ориентацией поверхности (111)В, покрытый пленкой (имитирующей маску) со сквозным круглым отверстием. Сначала на такую подложку осаждался только поток атомов Ga. Атомы галлия, имея слабую связь с материалом пленки, могли собраться в Ga-кластер только на поверхности GaAs на дне отверстия. При достижении некоторого размера кластер твердой фазы переходил в жидкое состояние. Осаждаемая доза галлия зависела от диаметра сквозного отверстия. Затем на эту поверхность с каплей галлия одновременно осаждались атомы галлия и молекулы мышьяка. В зависимости от соотношений потока мышьяка и галлия наблюдались наноструктуры с различной морфологией. В условиях избыточного потока мышьяка вместо роста ННК на месте капли галлия происходило формирование нанокристалла (квантовой точки) GaAs. Такой эффект отмечался и в эксперименте [10]. Отжиг поверхности с галлиевой каплей приводил к испарению галлия, а при $T > 850$ К наблюдалось не только испарение капли галлия, но и подтравливание подложки в отверстии. При определенном соотношении потоков галлия и мышьяка в температурном диапазоне 750–950 К происходил рост ННК. Были получены зависимости скорости роста от температуры. Максимальная скорость роста ННК соответствовала температуре 930 К. При температурах выше 930 К уменьшение скорости роста было связано с увеличением десорбции мышьяка, а при температурах выше 950 К рост ННК прекращался из-за испарения галлиевой капли. С увеличением температуры увеличивался размер критического зародыша на границе раздела и уменьшалось пересыщение галлиевой капли мышьяком. В области низких температур (относительно оптимального значения) из-за уменьшения десорбции галлия наблюдалось увеличение диаметра капли катализатора, что приводило к заметному снижению скорости роста ННК. Температурная зависимость скорости роста оказалась несимметричной относительно максимума,

имеющей более пологий характер в низкотемпературной области. Следует отметить, что энергия поверхностного натяжения галлиевой капли меньше, чем капли эвтектического расплава Au-Ga, поэтому в модельных экспериментах в ряде случаев самокаталитический рост прекращался из-за сползания капли галлия на боковую поверхность ННК. Аналогичный эффект наблюдался и в эксперименте [15].

Были получены зависимости скорости роста от потоков мышьяка и галлия. В отличие от каталитического роста в широком диапазоне потоков мышьяка скорость роста ННК линейно зависела от потока As_2 (рис. 5, *a*). Такая зависимость характерна для самокаталитического роста [26]. При фиксированном потоке мышьяка скорость роста нелинейно уменьшалась с увеличением потока галлия. Уменьшение скорости роста связано с увеличением размера капли галлия. При увеличении потока Ga, начиная с некоторого значения отношения F_{As_2}/F_{Ga} , соответствующего режиму роста ННК, объем капли галлия линейно возрастал. При отношении $F_{As_2}/F_{Ga} = 0.5$ размер капли в течение длительного времени сохранял постоянное значение.

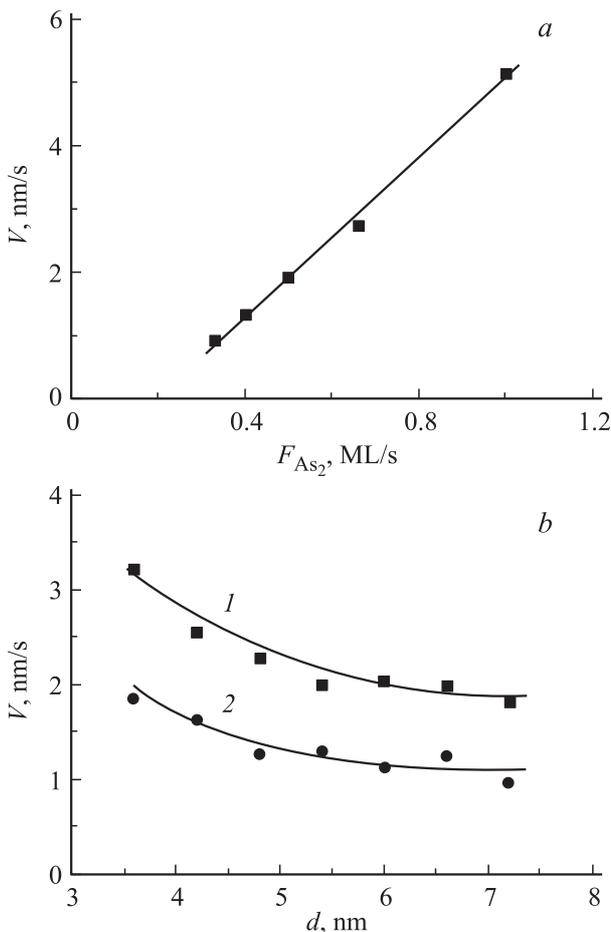


Рис. 5. Зависимости скорости роста ННК при $T = 900$ К от потока мышьяка (*a*) при $F_{Ga} = 1$ MC/c, $d = 6$ нм и исходного диаметра капли (*b*) при различных соотношениях F_{As_2}/F_{Ga} : 1 — $F_{As_2}/F_{Ga} = 0.5$, 2 — $F_{As_2}/F_{Ga} = 0.3$.

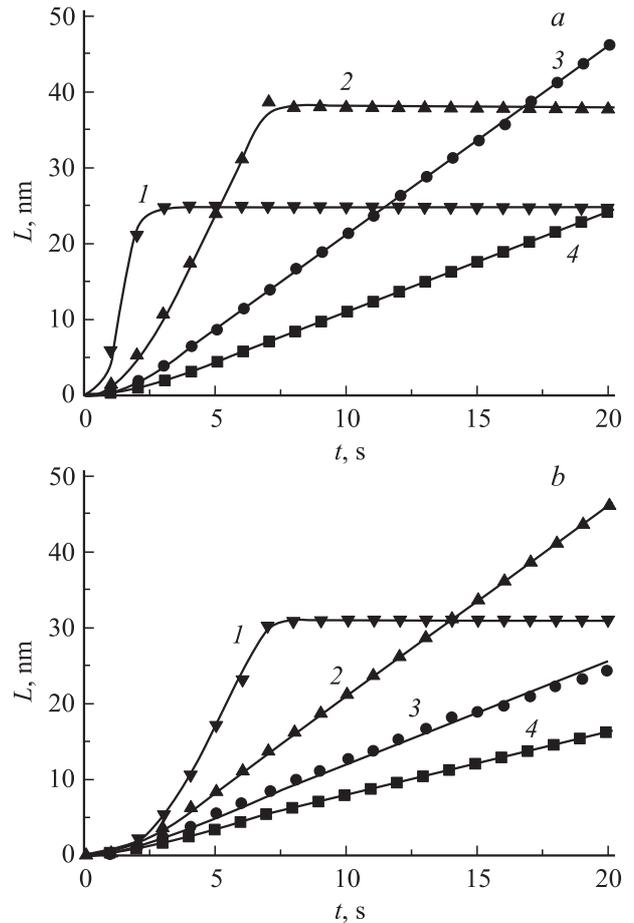


Рис. 6. Зависимость длины ННК от времени при различных соотношениях потоков F_{As_2}/F_{Ga} (*a*) и температурах (*b*); *a*) 1 — $F_{As_2}/F_{Ga} = 2$, 2 — $F_{As_2}/F_{Ga} = 1$, 3 — $F_{As_2}/F_{Ga} = 0.5$, 4 — $F_{As_2}/F_{Ga} = 0.3$; $T = 900$ К, $F_{As_2} = 1$ MC/c; *b*) 1 — $T = 930$ К, 2 — $T = 900$ К, 3 — $T = 850$ К, 4 — $F_{As_2}/F_{Ga} = 0.5$; $T = 790$ К.

Такой режим соответствовал стабильному росту ННК. При неоптимальном соотношении потоков изменение размера капли галлия определялось не только величиной F_{As_2}/F_{Ga} , но и абсолютными значениями потоков галлия и мышьяка, что можно объяснить разной скоростью испарения компонентов. Была получена убывающая зависимость скорости роста ННК от исходного диаметра капли галлия (рис. 5, *b*). Эта зависимость оказалась менее крутой, чем при каталитическом росте, но отличалась от наблюдаемой экспериментально, где скорость роста практически не зависела от диаметра галлиевой капли [26]. Было проанализировано, как меняется длина L ННК со временем при различных значениях F_{As_2}/F_{Ga} и разных температурах (рис. 6). После короткого нелинейного участка наблюдалась линейная зависимость $L(t)$, соответствующая постоянству скорости роста. В этих условиях обычно наблюдался устойчивый рост, причем диаметр ННК практически не изменялся вдоль оси роста ННК. С увеличением F_{As_2}/F_{Ga} скорость

роста возрастала. Однако, начиная с некоторых значений F_{As2}/F_{Ga} , рост ННК прекращался из-за кристаллизации капли галлия. Из рис. 6, *b* видно, что при заданном соотношении потоков с увеличением температуры рост ННК прекращается раньше. Оптимальным режимом роста можно считать такое соотношение потоков и температуру, когда достигается максимальная скорость роста и максимальная длина ННК. В модельных экспериментах оптимальной температуре самокаталитического роста соответствовала $T = 930$ К, а $F_{As2}/F_{Ga} = 0.5$ ($F_{As2} = 0.5$ МС/с, $F_{Ga} = 1$ МС/с).

Полученные модельные характеристики по самокаталитическому и каталитическому росту в присутствии золота сопоставлялись с экспериментальными данными. Оптимальная температура роста как при моделировании, так и в эксперименте по самокаталитическому росту оказалась выше, а температурный диапазон шире, чем при каталитическом росте. Самокаталитический рост оказался более чувствителен к соотношению потоков галлия и мышьяка, чем каталитический, так как при больших потоках мышьяка наступает полная кристаллизация капли галлия, и рост ННК прекращается. Следует отметить, что при моделировании каталитического роста зарастание капли золота арсенидом галлия в области низких температур в отличие от эксперимента наблюдалось при температуре выше температуры эвтектики Au-Ga. Такое расхождение с экспериментом является следствием неточного определения энергетических параметров модели, ответственных за процессы растворения и кристаллизации материала на границах раздела пар–жидкость и жидкость–кристалл. Предложенная МК модель роста GaAs ННК качественно описывает экспериментально наблюдаемые особенности роста, но требует дальнейшего уточнения энергий активации элементарных процессов.

4. Заключение

Разработана кинетическая решеточная модель Монте-Карло роста нитевидных нанокристаллов арсенида галлия по механизму пар–жидкость–кристалл. С помощью этой модели реализован каталитический и самокаталитический рост нитевидных нанокристаллов арсенида галлия на поверхности GaAs(111)В. Продемонстрирована зависимость морфологии растущих ННК от параметров роста. Показано, что существуют оптимальные температура, соотношение потоков галлия и мышьяка, соответствующие не только максимальной скорости роста GaAs нитевидных нанокристаллов, но и гладкой границе раздела капля–ННК. На поверхности GaAs(111)В, активированной золотом, получены убывающая зависимость скорости роста от диаметра капли катализатора и увеличение скорости роста с уменьшением плотности ННК на поверхности, что характерно для диффузионного механизма роста. Качество границы раздела капля–ННК существенно зависело от соотно-

шения потоков F_{As2}/F_{Ga} . При малом отношении потоков граница раздела имела чашеобразную форму. Выглаживание границы раздела происходило при значительном избытке мышьяка. Рост ННК наблюдался только начиная с некоторого критического значения F_{As2}/F_{Ga} , затем при увеличении этого параметра скорость роста возрастала и выходила на насыщение. При самокаталитическом росте, когда в качестве катализатора роста выступали капли галлия, скорость роста ННК линейно зависела от потока мышьяка в широком диапазоне потоков мышьяка. Полученная убывающая зависимость скорости самокаталитического роста ННК от исходного диаметра капли галлия оказалась менее крутой, чем при каталитическом росте. Оптимальная температура роста при самокаталитическом росте GaAs ННК оказалась выше, чем при каталитическом росте. Показано, что самокаталитический рост более чувствителен к соотношению потоков галлия и мышьяка, чем каталитический. Наблюдаемые в модельной системе эффекты и зависимости качественно согласуются с экспериментальными данными. Предложенная модель Монте-Карло может быть полезна при анализе роста ННК на основе других полупроводников A^{III}B^V.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 14-02-00776-а) и программ фундаментальных исследований РАН.

Список литературы

- [1] C. Colombo, M. Heiss, M. Gratzel, A.F. Morral. Appl. Phys. Lett., **94**, 173 108 (2009).
- [2] J. Johansson, K.A. Dick. Cryst. Eng. Commun., **13**, 7175 (2011).
- [3] M. Heiss, Y. Fontana, A. Gustafsson, G. Wüst, C. Magen, D.D. O'Regan, J.W. Luo, B. Ketterer, S. Conesa-Boj, A.V. Kuhlmann, J. Houel, E. Russo-Averchi, J.R. Morante, M. Cantoni, N. Marzari, J. Arbiol, A. Zunger, R.J. Warburton, A.F. Morral. Nature Materials, **12**, 439 (2013).
- [4] P. Krogstrup, H.I. Jorgensen, M. Heiss, O. Demichel, J.V. Holm, M. Aagesen, J. Nygard, A.F. Morral. Nature Photonics, **7**, 306 (2013).
- [5] B. Wacaser, K. Dick, J. Johansson, M. Borgstrom, K. Deppert, L. Samuelson. Adv. Mater., **21**, 153 (2009).
- [6] G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Y.B. Samsonenko, I.P. Soshnikov, N.K. Polyakov, V.G. Dubrovskii, V.M. Ustinov. Czechoslovak J. Phys., **56**(1), 13 (2006).
- [7] J.C. Harmand, M. Tcherynecheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G. Cirlin. J. Cryst. Growth, **301–302**, 853 (2007).
- [8] M.C. Plante, R.R. LaPierre. J. Cryst. Growth, **286**, 394 (2006).
- [9] M.C. Putnam, M.A. Filler, B.M. Kayes, M.D. Kelzenberg, Y. Guan, N.S. Lewis, J.M. Eiler, H.A. Atwater. Nano Lett., **8**, 3109 (2008).
- [10] C. Colombo, D. Spirkoska, M. Frimmer, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral. Phys. Rev. B, **77**, 155 326 (2008).
- [11] A.F. Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, J.R. Morante. Appl. Phys. Lett., **92**, 063 112 (2008).
- [12] A.F. Morral, D. Spirkoska, J. Arbiol, M. Heigoldt, J.R. Morante, G. Abstreiter. Small, **4**, 899 (2008).

- [13] 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, J. Rossler, F. Peiro, J.R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, A.F. Morral. *Phys. Rev. B*, **80**, 245 325 (2009).
- [14] F. Glas, J.C. Harmand, G. Patriarche. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 135 501 (2010).
- [15] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, N.V. Sibirev, F. Jabeen, J.C. Harmand, P. Werner. *Nano Lett.*, **11**, 1247 (2011).
- [16] S.M. Roper, A.M. Anderson, S.H. Davis, P.W. Voorhees. *J. Appl. Phys.*, **107**, 114 320 (2010).
- [17] K.W. Schwarz, J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 206 101 (2009).
- [18] K.W. Schwarz, J. Tersoff. *Nano Lett.*, **11**, 316 (2011).
- [19] Н.В. Сибирев, М.В. Назаренко, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсо-ненко, В.Г. Дубровский. *ФТП*, **44**(1), 114 (2010).
- [20] H. Shtrikman, R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, L. Houben, M. Heiblum, M. Bukala, M. Galicka, R. Buczko, P. Kacman. *Nano Lett.*, **9**, 1506 (2009).
- [21] H.J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish. *Nano Lett.*, **10**, 908 (2010).
- [22] V. Pankoke, P. Kratzer, S. Sakong. *Phys. Rev. B*, **84**, 075 455 (2011).
- [23] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, Y.B. Samsonenko, D.L. Dheeraj, H.L. Zhou, C. Sartel, J.C. Harmand, G. Patriarche, F. Glas. *Phys. Rev. B*, **80**, 205 305 (2009).
- [24] P. Kratzer, S. Sakong, V. Pankoke. *Nano Lett.*, **12**, 943 (2012).
- [25] S. Ambrosini, M. Fanetti, V. Grillo, A. Franciosi, S. Rubini. *J. Appl. Phys.*, **109**, 094 306 (2011).
- [26] M.R. Ramdani, J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, L. Travers. *Cryst. Growth Design*, **13**, 91 (2013).
- [27] D. Rudolph, S. Hertenberger, S. Bolte, W. Paosangthong, D. Spirkoska, M. Döblinger, M. Bichler, J.J. Finley, G. Abstreiter, G. Koblmüller. *Nano Lett.*, **11**, 3848 (2011).
- [28] 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. Abram, D. Zeze. *Phys. Rev. B*, **82**, 035 302 (2010).
- [29] K. Ikejiri, J. Noborisaka, S. Hara, J. Motohisa, T. Fukui. *J. Cryst. Growth*, **298**, 616 (2007).
- [30] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.C. Harmand. *Phys. Rev. B*, **88**, 195 304 (2013).
- [31] N.V. Sibirev, M. Tchernycheva, M.A. Timofeeva, J.C. Harmand, G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii. *J. Appl. Phys.*, **111**, 104 317 (2012).
- [32] V.G. Dubrovskii, M. Timofeeva, M. Tchernycheva, A. Bolshakov. *Semiconductors*, **47**, 50 (2013).
- [33] P. Krogstrup, H.I. Jorgensen, E. Johnson, M.H. Madsen, C.B. Sorensen, A.F. Morral, M. Aagesen, J. Nygard, F. Glas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 313 001 (2013).
- [34] J.Y. Lee, M.J. Noordhoek, P. Smereka, H. McKay, J.M. Millunchick. *Nanotechnology*, **20**, 285 305 (2009).
- [35] A. Efremov, A. Klimovskaya, D. Hourlier. *Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron.*, **10**, 18 (2007).
- [36] K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito. *J. Cryst. Growth*, **301-302**, 862 (2007).
- [37] Z. Dong, P. Kashkarov, H. Zhang. *Nanoscale*, **2**, 524 (2010).
- [38] A.G. Nastovjak, I.G. Neizvestny, N.L. Shwartz. *Pure Appl. Chem.*, **82**(11), 2017 (2010).
- [39] А.В. Зверев, К.Ю. Зинченко, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая. *Рос. нанотехнологии*, **4**(3-4), 85 (2009).
- [40] M.B. Panish. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci.*, **114**(5), 516 (1967).
- [41] C. Chatillon, F. Hodaj, A. Pisch. *J. Cryst. Growth*, **311**, 3598 (2009).
- [42] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*(ASM International in Materials Park, OH, Open Library OL9553412M, 1998) p. 4421.
- [43] Z.Q. Wang, D. Stroud. *Phys. Rev. B*, **42**, 5353 (1990).
- [44] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. *Binary alloy Phase Diagrams*(ASM International in Material Park, OH, 1990).
- [45] D.M. Holmes, J.L. Sudijono, C.F. McConville, T.S. Jones, B.A. Joyce. *Surf. Sci.*, **370**, L173 (1997).
- [46] J. Kordis, K.A. Gingerich. *J. Chem. Engin. Data*, **18**(2), 135 (1973).
- [47] Y. Mochizuki, K. Tanaka. *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 264 (1997).
- [48] E.S. Tok, T.S. Jones, J.H. Neave, J. Zang, B.A. Joice. *Appl. Phys. Lett.*, **71**(22), 3278 (1997).
- [49] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Pere-Laperne, M.-N. Merat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203 101 (2005).
- [50] M. Soda, A. Rudolph, D. Schuh, J. Zweck, D. Bougeard, E. Reiger. *Phys. Rev. B*, **85**, 245 450 (2012).
- [51] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, W.H. Chen, R. Larde, E. Cadel, P. Pareige, T. Xu, B. Grandidier, J.P. Nys, D. Stievenard, M. Moewe, L.C. Chuang, C. Chang-Hasnain. *Phys. Rev. B*, **79**, 205 316 (2009).
- [52] M.C. Plante, R.R. LaPierre. *Nanotechnology*, **19**, 495 603 (2008).
- [53] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Y.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **71**, 205 325 (2005).
- [54] L.T.T. Giang, C. Bougerol, H. Mariette, R. Songmuang. *J. Cryst. Growth*, **364**, 118 (2013).

Редактор Т.А. Полянская

Simulation of GaAs nanowire growth: catalytic and self-catalyzed growth

M.V. Knyazeva^{*+}, A.G. Nastovjak^{*}, I.G. Neizvestny^{*+}, N.L. Shwartz^{*+}

^{*} A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia
⁺ Novosibirsk State Technical University, 630092 Novosibirsk, Russia

Abstract A kinetic lattice Monte Carlo model of gallium arsenide nanowire growth according to vapor-liquid-solid mechanism was suggested. Using this model catalytic and self-catalyzed growth of GaAs nanowires on GaAs(111)B surface were realized. Dependence of nanowire morphology on growth parameters was demonstrated. During self-catalyzed growth when gallium drops were used as catalyst, nanowire growth rate linearly depended on arsenic flux in wide range of arsenic flux intensity. Decreasing dependence of self-catalyzed nanowire growth rate on initial catalyst drop diameter was less abrupt than for catalytic growth. Optimal growth temperature for self-catalyzed growth was higher than for catalytic growth. Self-catalyzed growth was demonstrated to be more sensitive to gallium/arsenic flux ratio than catalytic one.