

Моделирование роста нановискеров методом Монте-Карло

© А.Г. Настовьяк[¶], И.Г. Неизвестный, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 13 октября 2008 г. Принята к печати 19 июня 2009 г.)

С помощью моделирования методом Монте-Карло проведено исследование роста кремниевых нановискеров на поверхности Si(111), активированной золотом. Получены зависимости скорости роста вискеров от температуры, скорости осаждения и диаметра капли катализатора, исследована морфология растущего нитевидного кристалла. В модельной системе наряду с ростом нановискеров найден ряд эффектов, наблюдаемых экспериментально: уход капли с вершины кристалла, фасетирование его боковой поверхности, ветвление. Найдено, что при определенных условиях смачивания материала вискера веществом катализатора возможно формирование полых нановискеров.

1. Введение

В связи с развитием наноэлектроники возрос интерес к исследованиям структур с пониженной размерностью, в частности к таким квантово-размерным структурам, как нитевидные нанокристаллы, или нановискеры (НВ). Уникальные свойства НВ делают перспективным их применение в современных электронных и оптических приборах — полевых транзисторах, диодах, излучателях, а также в химических и биологических сенсорах [1–4]. Отдельные Si-НВ применяются как зонды для атомно-силовой микроскопии, а регулярные ансамбли вискеров могут использоваться в качестве полевых острийных эмиттеров электронов и ионов [5], покрытий с управляемой смачиваемостью [6].

Для роста Si-НВ кремниевую подложку активируют наночастицами катализатора, чаще всего золота, а затем методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) или химического осаждения из газовой фазы (CVD) осаждают Si. Использование золота обусловлено его способностью образовывать эвтектические расплавы с низкой температурой плавления ($T_{\text{eutSi-Au}} = 363^\circ\text{C}$). В качестве вещества-активатора для роста Si-НВ могут использоваться и другие материалы [7,8]. Согласно общепринятой модели роста НВ „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [9], частицы золота образуют с кремнием жидкий сплав Si-Au. Осаждаемый кремний растворяется в жидкой капле, а затем кристаллизуется на границе жидкость–кристалл, при этом капля приподнимается на растущем основании. Движущей силой процесса ПЖК является пересыщение капли золота кремнием, поступающим из потока. Атомы полупроводника могут попадать в каплю как непосредственно из пара (адсорбционно-стимулированный рост) [9], так и за счет диффузии с подложки по стенкам вискера (диффузионно-стимулированный рост) [10,11]. Часть экспериментальных фактов не объяснима в рамках теории ПЖК. Например, в литературе рассматривается рост НВ с использованием твердой затравки по механизму пар–кристалл–кристалл [7,12] и бескаталитический способ роста, инициированный окислением [13].

Чаще всего НВ имеют цилиндрическую [10,14–16] или коническую [17] фасетированные формы и ось роста $\langle 111 \rangle$. Направление роста НВ может зависеть от его диаметра [18]. *Ab initio* расчеты, проведенные в [19] для Si-НВ диаметром $d = 1–3$ нм, показали, что самым стабильным в широком диапазоне температур с точки зрения термодинамики является направление роста $\langle 111 \rangle$. Однако в работе [18] отмечалось, что для тонких вискеров характерны также направления $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$.

Условия ростового процесса оказывают влияние на форму вискеров [20–22]. На характер роста НВ влияют также поверхностное натяжение капли и смачивание подложки материалом катализатора, зависящие от температуры, химической природы используемых веществ, концентрации растворенного вещества в жидкой капле. Увеличение концентрации Si, растворенного в золотой капле, или увеличение температуры приводит к уменьшению ее поверхностного натяжения [23]. При малых диаметрах капль скорость роста V является убывающей функцией диаметра d , а при больших — возрастающей. Теоретически было показано, что при увеличении размеров капль-затравок происходит переход от диффузионно-стимулированного к адсорбционно-стимулированному росту [24]. Аналитические кинетические теории при расчетах поверхностных атомных конфигураций не могут учесть пространственно-временных флуктуаций, часто существенных для кинетики рассматриваемого процесса.

В данной работе представлена атомарная кинетическая модель формирования нановискеров методом Монте-Карло (МК) и получены зависимости скорости роста НВ от температуры, потока и размеров, а также зависимости морфологии вискеров от условий осаждения. Рассмотрено влияние смачивания кремния веществом катализатора на характер роста НВ.

2. Модель Монте-Карло

Моделирование проводилось на поверхности (111) для полупроводника с алмазоподобной кристаллической решеткой. Была рассмотрена 4-х компонентная система: прекурсор P , содержащий атом Si, золото Au, а также

[¶] E-mail: alla@spy.isp.nsc.ru

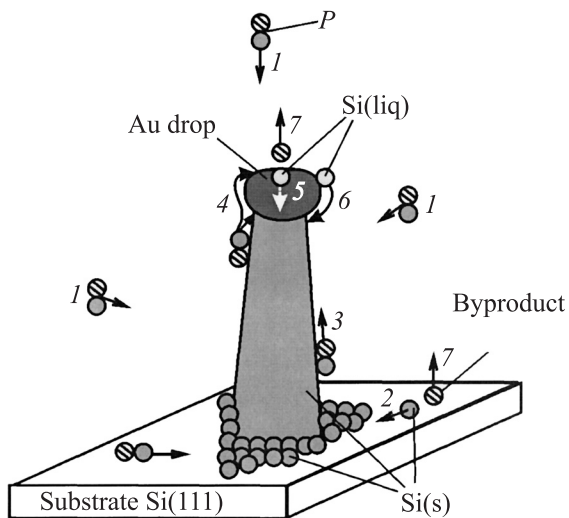


Рис. 1. Модельная система и возможные перемещения компонентов системы: 1 — поток прекурсоров P , 2 — диффузия P по поверхности подложки, 3 — диффузия $Si(s)$ по поверхности нановискера, 4 — диффузия P по поверхности капли, 5 — диффузия $Si(liq)$ через объем капли, 6 — диффузия $Si(liq)$ по поверхности капли, 7 — испарение побочных продуктов реакции.

кремний вне и внутри золотой капли $Si(s)$ и $Si(liq)$ (рис. 1). При попадании на поверхность и распаде транспортной молекулы прекурсора P происходило выделение атома Si и летучих побочных продуктов реакции. Возможны были два способа выделения кремния из прекурсора: каталитический (при взаимодействии с каплей-затравкой) и некаталитический (в любом месте модельной поверхности). Рост НВ мог идти за счет двух механизмов: диффузии кремния через затравку с последующей кристаллизацией на границе раздела капля-вискер (механизм ПЖК) и за счет встраивания Si вдоль периметра капли в места, обеспеченные слабым смачиванием.

Расчеты осуществлялись с помощью модернизированного варианта вычислительного комплекса SilSim3D [25]. Возможными элементарными событиями для частиц являлись акт адсорбции, диффузии, химической реакции. Энергии активации всех возможных элементарных актов были параметрами модельной системы и характеризовали ее физико-химическую природу. Входными параметрами модельного процесса являлись тип потока (МЛЭ или CVD), его интенсивность $F(MC/c)$, где MC — монослой, и температура подложки $T(K)$.

Адсорбция из потока происходила равновероятно на любое место поверхности с коэффициентом прилипания, равным единице. При потоке МЛЭ считалось, что атомы движутся перпендикулярно поверхности, а при CVD — под случайными углами, что давало им возможность попадать на боковые стенки вискера и капли. Химические реакции включали не более двух реагентов и не более двух продуктов реакции. В газовой

фазе химические реакции не рассматривались. Скорость химической реакции определялась ее энергией активации E_r .

Вероятность диффузионного скачка атома с одного места кристаллической решетки на другое определялась энергией ковалентного взаимодействия между атомами [25]. В данной работе была предусмотрена возможность учета неаддитивного взаимодействия, когда энергия связи атома с окружением не описывалась простой суммой элементарных взаимодействий данного атома с его соседями. При неаддитивном взаимодействии связь атома i с данным окружением задавалась энергией $E_{(j-k-l-m)}^i$, где j, k, l, m — сорта первых соседей i -го атома, причем количество соседей не более 4.

Для моделирования системы Si-Au создавалась кремниевая подложка толщиной в несколько атомных слоев с лежащей на ней каплей Au. На подложку осаждался поток Si . Использовались следующие энергии ковалентного взаимодействия:

$$E_{Si(s)-Si(s)} = E_{Si(liq)-Si(liq)} = E_{P-Si(s)} = 1 \text{ эВ},$$

$$E_{Si(s)-Au} = 0.6 \text{ эВ}, \quad E_{P-Au} = 1 \text{ эВ}, \quad E_{Au-Au} = 1 \text{ эВ}.$$

Для управления смачиванием и поверхностным натяжением капли-затравки вводилось неаддитивное взаимо-

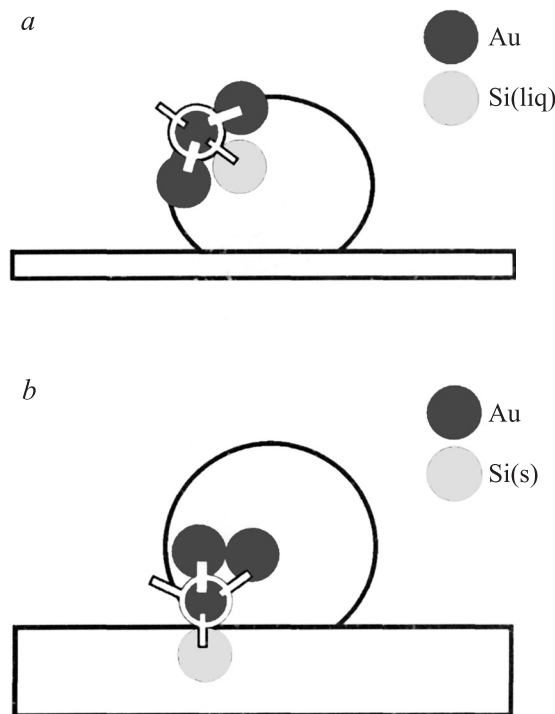


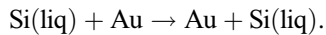
Рис. 2. Схема связей поверхностных атомов капли-затравки: a — сила связи атома Au, выделенного кружком, задает поверхностное натяжение капли; b — сила связи атома Au, выделенного кружком, находящегося на периметре границы раздела Au-Si, отвечает за смачиваемость в модельной системе.

действие с энергиями:

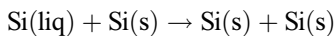
$$E_{\text{Si(s)-Au-Au}}^{\text{Au}} = 0.8 - 1.8 \text{ эВ}, \quad E_{\text{Si(liq)-Au-Au}}^{\text{Au}} = 0.4 - 1.5 \text{ эВ}.$$

Поверхностное натяжение капли-затравки в модельной системе задавалось энергией $E_{\text{Si(liq)-Au-Au}}^{\text{Au}}$. Эта энергия определяла силу связи атомов Au с поверхностью капли-затравки (рис. 2, *a*). Присутствие Si(liq) в окружении поверхностного атома Au увеличивало подвижность атомов золота на поверхности капли. Таким образом, повышение концентрации кремния, растворенного в капле, приводило к понижению поверхностного натяжения, что качественно соответствует экспериментальным зависимостям для системы Au–Si [23]. Рассматриваемая модель роста НВ являлась решеточной, поэтому модельная затравка Au–Si(liq) могла считаться жидкой условно. Данное ограничение модели не являлось принципиальным, так как поверхностные энергии расплавов отличаются от энергий кристаллов не более чем на 10% [26]. Однако решеточная модель не позволяла использовать контактный угол как характеристику смачивания. Смачивание кремния золотом регулировалось энергией неаддитивного взаимодействия $E_{\text{Si(s)-Au-Au}}^{\text{Au}}$. Эта энергия отвечала за связь атомов золота, расположенных по периметру капли на границе раздела Si(s)–Au (рис. 2, *b*) и определяла условия встраивания вещества по периметру капли. Уменьшение $E_{\text{Si(s)-Au-Au}}^{\text{Au}}$ приводило к уходу атомов Au с периметра границы раздела Si(s)–Au на поверхность капли и позволяло атомам кремния встраиваться под каплю.

Диффузия кремния в жидкой фазе через каплю с энергией активации $E_{\text{dif-ex}} = 0.6 - 0.8 \text{ эВ}$ осуществлялась путем обмена



Преципитация кремния на границе раздела капля–подложка происходила с помощью реакции



с энергией активации $E_r = 1 - 1.2 \text{ эВ}$.

Диапазон рассмотренных температур $T = 650 - 925 \text{ К}$, скорость осаждения прекурсора $F = 0.005 - 1 \text{ МС/с}$, диаметр капель золота $1.8 - 6.0 \text{ нм}$.

3. Результаты моделирования

Использование описанной выше схемы позволило реализовать модель роста НВ. Рассматривались висеры малых диаметров, для которых встраивание атомов Si в периметр капли Au преобладало над механизмом ПЖК. Однако для роста НВ был необходим диффузионный поток Si через каплю, чтобы обеспечить кристаллизацию кремния по всей площади границы раздела Si–Au. Если механизм ПЖК отсутствовал, капля не приподнималась. На рис. 3 показаны висеры с различной морфологией, полученные при одних и тех же условиях. Различие

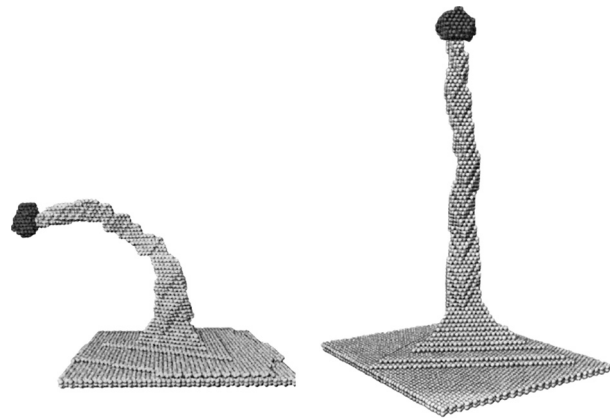


Рис. 3. Трехмерное изображение нановискеров. Флуктуации формы тонких нановискеров ($d_0 = 3.6 \text{ нм}$) при одинаковых ростовых условиях ($T = 800 \text{ К}$, $F = 0.05 \text{ МС/с}$).

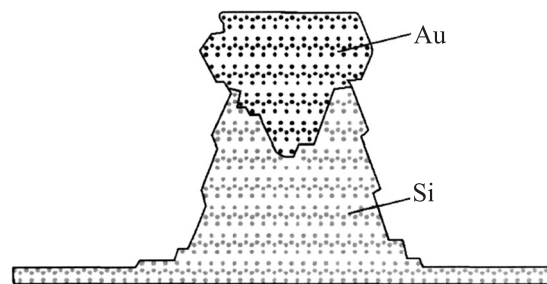


Рис. 4. Сечение нановискера при сопоставимых вкладах механизмов пар–жидкость–кристалл и встраивания по периметру границы раздела Au–Si ($d_0 = 6 \text{ нм}$, $T = 800 \text{ К}$, $F = 0.05 \text{ МС/с}$, $t = 82 \text{ с}$). Видна чашеобразная форма границы раздела.

в форме связано с флуктуационным характером процесса формирования НВ. Аналогичное разнообразие морфологии вискеров наблюдалось в эксперименте по CVD-росту тонких НВ [21]. Среди вискеров произвольной формы были и вертикальные НВ. Чем толще висеры, тем меньше они склонны к искривлению. При любой морфологии боковая поверхность модельных вискеров была ограничена плоскостями (111), что находится в согласии с экспериментом [8]. Фасетки других ориентаций, наблюдаемые экспериментально [10], при моделировании не реализовывались, так как не могли быть учтены структурные перестройки поверхности.

Для модельных вискеров в ряде случаев появлялась чашеобразная форма границы раздела капля–вискер (рис. 4), обнаруженная в эксперименте [14]. При этом НВ, как правило, растут прямыми, а их диаметр определяется диаметром капли. Такая форма границы раздела свидетельствует о преобладании диффузионно-стимулированного роста.

Были исследованы зависимости скорости роста НВ от температуры и скорости осаждения. При низких температурах диффузионный приток вещества к вершине вискера мал из-за малого коэффициента диффузии, что

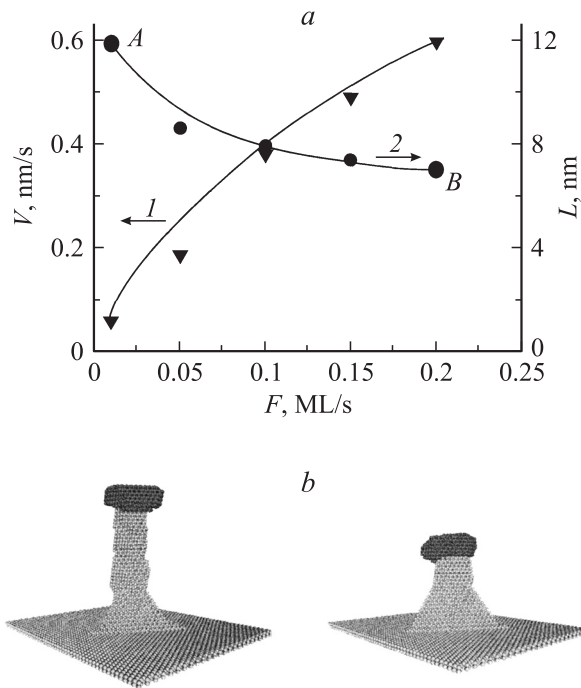


Рис. 5. *a* — зависимости скорости роста V (1) и длины нановискера L (2) после осаждения дозы 2 МС от величины потока F ($T = 850$ К, $d_0 = 4.8$ нм); *b* — морфология нановискера слева — в точке А на рис. *a* ($F = 0.01$ МС/с), справа — в точке В ($F = 0.2$ МС/с).

способствовало латеральному росту НВ и формированию столбика с диаметром, превышающим диаметр капли. Возрастание коэффициента диффузии с повышением температуры приводило к увеличению скорости роста НВ, что находится в согласии с экспериментом [22].

На рис. 5, *a* представлены зависимости скорости роста и длины НВ от величины внешнего потока F . Скорость роста НВ тем больше, чем больше поток F . Если сравнивать длины НВ при одной и той же осажденной дозе, то большему потоку соответствует меньшая длина. С увеличением потока возрастает концентрация осажденных атомов (адаомов), что приводит к формированию на поверхности подложки и боковых стенках вискера островков, обеспечивающих места для встраивания адаомов. Таким образом, с повышением интенсивности потока все большая доля осажденных атомов не доходит до вершины вискера, встраиваясь в основание НВ и изломы на его боковых стенках (рис. 5, *b*). Увеличение диаметра вискеров с ростом потока наблюдалось и в эксперименте [22].

На рис. 6 представлена модельная зависимость длины нановискеров L от времени t роста для различных диаметров капли. Видно, что L приблизительно линейно зависит от t . Этот результат согласуется с экспериментальными данными для роста НВ методами МЛЭ [14] и CVD [15].

Зависимости скорости роста модельных НВ от диаметра исходной капли катализатора d_0 (рис. 7) могут быть

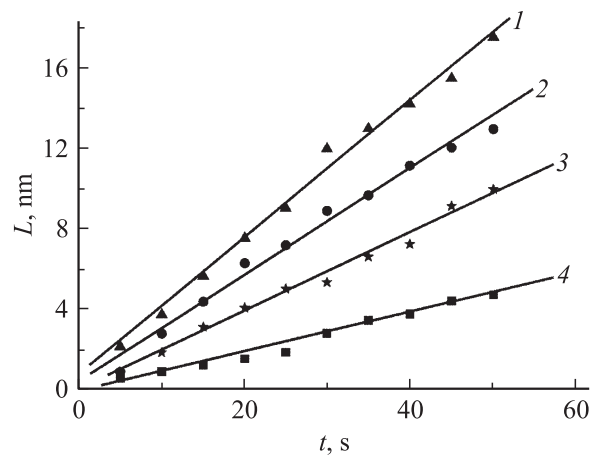


Рис. 6. Зависимости длины нановискера от времени при различных диаметрах исходной капли золота d_0 , нм: 1 — 3.6, 2 — 4.2, 3 — 4.8, 4 — 6.0 ($T = 800$ К, $F = 0.05$ МС/с).

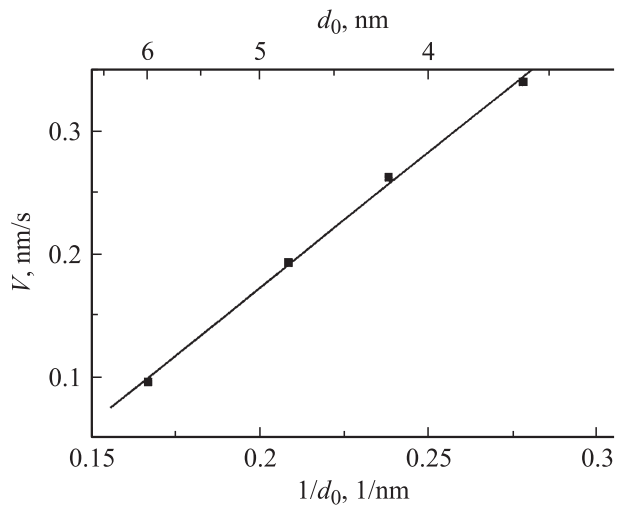


Рис. 7. Зависимость скорости роста нановискера V от диаметра капли-затравки d_0 ($T = 800$ К, $F = 0.05$ МС/с).

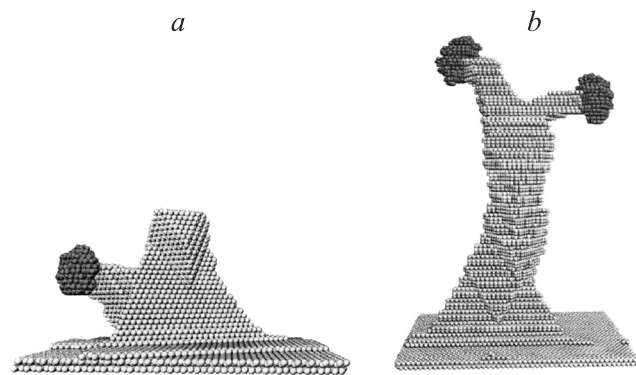


Рис. 8. Ветвление нановискеров: *a* — рост боковой ветви в результате миграции капли с вершины на боковую грань; *b* — ветвление кристалла из-за распада капли при малом поверхностном натяжении.

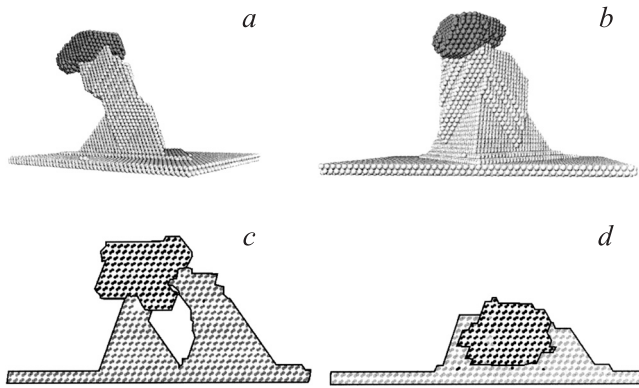


Рис. 9. Влияние смачивания подложки веществом катализатора на характер роста нановискера ($T = 800 \text{ K}$, $F = 0.05 \text{ MC/c}$). От a к d смачивание возрастает. Энергия $E_{\text{Si(s)}-\text{Au-Au}}^{\text{Au}}$, эВ: a — 1.2, b — 1.4, c — 1.6, d — 1.8. a, b — трехмерное изображение; c, d — сечение.

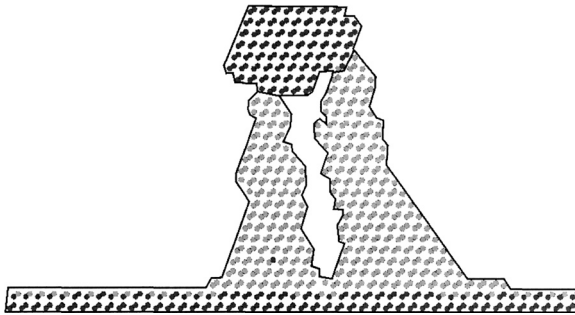


Рис. 10. Вискер (сечение) с полостью, полученный при энергетических параметрах, соответствующих рис. 9, b , но при пониженной температуре роста ($T = 750 \text{ K}$, $F = 0.05 \text{ MC/c}$).

аппроксимированы как

$$V(d_0) = c_1 + c_2 d_0^{-1},$$

где c_1, c_2 — константы. Такая зависимость характерна для режимов, где рост происходит за счет диффузионного потока с подложки [11], и экспериментально наблюдалась для вискеров, выращенных методом МЛЭ [14].

При диаметрах меньше d_{\min} рост модельных вискеров не наблюдался. Капли малого размера постоянно перемещались по поверхности, не инициируя рост в каком-то определенном месте. Из-за миграции капли золота с вершины на боковую грань могло произойти ветвление растущего кристалла (рис. 8, a). Ветвление возможно также из-за уменьшения поверхностного натяжения капли, когда капля-затравка распадалась на несколько частей, каждая из которых инициировала рост отдельной ветви НВ (рис. 8, b).

Смачивание кремния веществом катализатора существенно влияло на морфологию роста. Были получены три типа морфологии НВ, соответствующие различному смачиванию: искривленные, прямые и полые НВ (рис. 9).

При малом смачивании площадь контакта между каплей и НВ мала и положение капля на вершине неустойчиво, что приводило к росту искривленных НВ (рис. 9, a). При большем смачивании наблюдался рост вертикальных НВ (рис. 9, b). Дальнейшее увеличение смачивания провоцировало рост кристалла в виде трубки с полостью, ориентированной вдоль оси роста (рис. 9, c). Начиная с некоторых значений смачивания подложки веществом затравки НВ переставали расти, так как кремний собирался вокруг и поверх капли (рис. 9, d).

Появление полости внутри НВ можно объяснить следующим образом. В начальный момент времени атомы Si встраивались под каплю по периметру. Далее в случае слабого смачивания капля приподнималась и Si попадал под каплю, несмотря на малый вклад в рост механизма ПЖК. Такой характер встраивания приводил к росту достаточно прямых и бездефектных НВ. В случае большего смачивания капля приподнималась медленно, и кремний формировал по ее периметру кольцо, которое препятствовало дальнейшему попаданию вещества под каплю и способствовало формированию полости. Условием для формирования полых вискеров является не только определенный диапазон смачивания, но и оптимальные ростовые потоки и температура подложки. На рис. 10 представлен вискер с полостью, сформированный при энергетических параметрах, соответствующих рис. 9, b , но при более низкой температуре.

4. Заключение

Реализована атомарная кинетическая модель Монте-Карло роста нановискеров кремния на поверхности Si(111), активированной золотом. В модельной системе найден ряд эффектов, наблюдаемых экспериментально: рост НВ, фасетирование их боковой поверхности, уход капли с вершины кристалла, ветвление. Модельные зависимости скорости роста НВ от температуры, скорости осаждения и диаметра капли-затравки качественно соответствовали экспериментальным. Наличие минимального критического диаметра в модельной системе связано с миграцией капель золота маленького размера. Найдено, что малое поверхностное натяжение может быть причиной ветвления нановискеров вследствие разделения капли-затравки на несколько частей. Показано, что при некоторых условиях смачивания материала вискера веществом катализатора возможно формирование полых нановискеров.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ (№ 08-02-00068).

Список литературы

- [1] J. Goldberger, A.I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang. Nano Lett., 6 (5), 973 (2006).
- [2] P.J. Pauzauskis, P. Yang. Materials Today, 9 (10), 36 (2006).

- [3] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L.F. Feiner, A. Forchet, M. Scheffler, W. Riess, B.J. Ohlsson, U. Gosele, L. Samuelson. *Materials Today*, **9** (10), 28 (2006).
- [4] Y.C. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber. *Science*, **293**, 1289 (2001).
- [5] Е.И. Гиваргизов. *Кристаллография*, **51** (5), 947 (2006).
- [6] J.-G. Fan, D. Dyer, G. Zhang, Y.-P. Zhao. *Nano Lett.*, **4** (11), 2133 (2004).
- [7] T.I. Kamins, R.S. Williams, D.P. Basile, T. Hesjedal, J.S. Harris. *J. Appl. Phys.*, **89** (2), 1008 (2001).
- [8] S.Q. Feng, D.P. Yu, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, Y. Ding. *J. Cryst. Growth*, **209**, 513 (2000).
- [9] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [10] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gosele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (24), 4968 (2004).
- [11] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **71**, 205325 (2005).
- [12] K.A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, W. Seifert. *Nano Lett.*, **5** (4), 761 (2005).
- [13] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee. *J. Cryst. Growth*, **197**, 136 (1999).
- [14] N. Zakharov, P. Werner, L. Sokolov, U. Gosele. *Physica E*, **37** (1–2), 148 (2007).
- [15] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, F.M. Ross. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 096105 (2006).
- [16] R. Dujardin, V. Poydenot, T. Devillers, V. Favre-Nicolin, P. Gentile, A. Barski. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 153129 (2006).
- [17] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, А.В. Верехеа, А.Г. Гладышев, В.М. Устинов. *ФТТ*, **48** (4), 737 (2006).
- [18] V. Schmidt, S. Senz, U. Gosele. *Nano Lett.*, **5** (5), 931 (2005).
- [19] T. Vo, A.J. Williamson, G. Galli. *Rev. B*, **74**, 045116 (2006).
- [20] J. Westwater, D.P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15** (3), 554 (1997).
- [21] J. Kikkawa, Y. Ohno, S. Takeda. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123109 (2005).
- [22] H. Jagannathan, M. Deal, Y. Nishi, J. Woodruff, C. Chidsey, P.C. McIntyre. *J. Appl. Phys.*, **100**, 024318 (2006).
- [23] Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло, Л.П. Обущак. *Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела* (Киев, Наук. думка, 1975) с. 3.
- [24] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. E*, **73**, 021603 (2006).
- [25] I.G. Neizvestny, N.L. Schwartz, Z.Sh. Yanovitskaya, A.V. Zverev. *Comput. Phys. Commun.*, **147**, 272 (2002).
- [26] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. *Современная кристаллография* (М., Наука, 1980) т. 3, гл. 1, с. 54.

Редактор Т.А. Полянская

Monte Carlo simulation of nanowhisker formation

A.G. Nastovjak, I.G. Neizvestny, N.L. Shwartz, Z.Sh. Yanovitskaya

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Investigation of silicon nanowhiskers growth of Si(111) surface activated by gold was carried out using Monte Carlo simulation. Growth rate dependences on temperature, deposition rate and drop-seed diameter were obtained, morphology of growing crystal was investigated. In the model system along with nanowhisker growth some effects observed in experiments were found: drop migration from the whisker top, faceting of whisker sidewalls, branching. At certain conditions of whisker matter wetting by drop material growth of tube-like nanowhiskers was observed.