Влияние температуры на морфологию планарных нанопроволок GaAs (моделирование)

© А.А. Спирина[1], Н.Л. Шварц[1,2]

[1] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский государственный технический университет, 630087 Новосибирск, Россия

E-mail: spirina.anna.alex@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 сентября 2019 г.
В окончательной редакции 30 сентября 2019 г.
Принята к публикации 30 сентября 2019 г.

С помощью кинетической решеточной модели Монте-Карло проанализирован самокаталитический рост планарных GaAs нанопроволок. Рост нанопроволок по механизму пар-жидкость-кристалл рассматривался для подложек GaAs с ориентациями (111)A и (111)B. Исследовалось влияние температуры и расположения капель галлия на морфологию и направление роста планарных GaAs нанопроволок. Выявлен диапазон температур, в котором наблюдался стабильный рост планарных GaAs-нанопроволок на поверхности GaAs(111)A. Выбранное асимметричное расположение капель позволяет получать однонаправленный рост нанопроволок.

Ключевые слова: GaAs, планарные нанопроволоки, моделирование, Монте-Карло.

DOI: 10.21883/FTP.2020.02.48911.9270

1. Введение

В последнее десятилетие наряду с интенсивным изучением вертикальных $A^{III}B^{V}$ нитевидных нанокристаллов [1] большой интерес вызывают планарные нанопроволоки [2] благодаря их совместимости со стандартной планарной технологией [3]. На сегодняшний день уже созданы полевые транзисторы и аксиальные $p-n$-переходы на базе планарных GaAs-нанопроволок с образцовыми электрофизическими характеристиками [4].

Ранее при определенных условиях роста вертикальных нанокристаллов наблюдали формирование планарных нанопроволок и считали их дефектами выбранного режима роста [5]. В связи с перспективой использования планарных $A^{III}B^{V}$ нанокристаллов в настоящее время ведется целенаправленный поиск условий их формирования. Одним из способов формирования планарных нанопроволок является рост кристаллов с помощью капель-катализаторов по механизму пар-жидкость-кристалл методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Такие планарные наноструктуры эпитаксиально связаны с подложкой, имеют совершенную структуру и, в отличие от вертикальных, не имеют дефекта двойникования плоскостей [2]. В качестве катализатора роста нанопроволок по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) в основном используют золото [1,2], что является проблемой для создания оптоэлектронных приборов на основе нанопроволок. Атомы золота в процессе роста встраиваются в растущий кристалл, образуя центры безызлучательной рекомбинации, ухудшая характеристики приборов [6]. Решение этой проблемы было найдено для вертикальных нитевидных нанокристаллов и заключалось в использовании катализатора-металла, входящего в состав растущей проволоки, т.е. в самокаталитическом росте нанопроволок [5,7]. Однако работ по самокаталитическому росту планарных $A^{III}B^{V}$ нанопроволок по механизму ПЖК в открытой печати нет, что связано с узким диапазоном ростовых условий таких структур и высокими требованиями к свойствам поверхности подложек. Работы по имитационному моделированию роста нанопроволок посвящены лишь вертикальным наноструктурам и рассматривают только отдельные аспекты их формирования [8–10]. Ранее получены результаты по росту вертикальных нитевидных нанокристаллов Si, GaAs и InAs с помощью моделирования методом Монте-Карло [11–13].

Изготовление ряда приборов на основе планарных нанопроволок предполагает наличие однонаправленного массива таких кристаллов. Рост нанокристаллов $A^{III}B^{V}$ в выделенном направлении определяется потоком частиц V группы, поступающего в каплю, т.е. кристалл растет в том направлении откуда поступление материала V группы максимально. Соответствующего распределения частиц V группы вблизи капли- катализатора можно достичь с помощью специального расположения капель на поверхности, заданных свойств поверхностного слоя (скорость диффузии и скорость десорбции частиц V группы с поверхности) и оптимальных ростовых условий (скорость осаждения частиц III и V групп, температура).

Данная работа направлена на поиск оптимальных условий роста однонаправленного массива планарных нанопроволок GaAs. Рассматривалось влияние температуры на морфологию GaAs-кристаллов с помощью моделирования методом Монте-Карло. В качестве катализатора роста GaAs-нанопроволок по механизму пар-

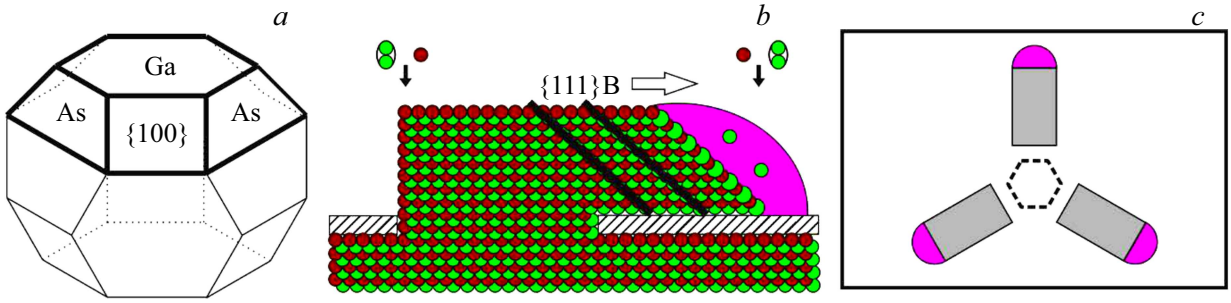

Рис. 1. Схематичные изображения (a) равновесной формы GaAs, формирующегося под каплей Ga; планарной GaAs-нанопроволоки: вид сбоку (b), вид сверху (c). Ga(s) показан коричневым, Ga(l) — розовым, As — зеленым, пленка-маска — белым, As_2 обведен эллипсом. (Цветная версия рисунка — в электронной версии статьи).

жидкость-кристалл использовался жидкий галлий. Специальное расположение капель галлия на подложках GaAs с ориентациями (111)A и (111)B обеспечивало формирование планарных нанопроволок GaAs в заданном направлении.

2. Результаты моделирования

Моделирование самокаталитического роста планарных GaAs-нанопроволок проводилось с помощью программного комплекса SilSim3D, основанного на трехмерной кинетической решеточной модели Монте-Карло [14]. Рассматривалась четырехкомпонентная система, состоящая из мышьяка в атомарном и молекулярном виде (As, As_2), галлия в твердом и жидком состоянии (Ga(s), Ga(l)). В модели учтены следующие элементарные события: адсорбция Ga(s) и As_2, диффузия компонентов по поверхности, десорбция Ga и As_2, распад и образование As_2 посредством обратимой реакции $As + As \leftrightarrow As_2$, диффузия As в жидком галлии, растворение и кристаллизация GaAs. Растворение GaAs имитировалось через взаимодействия твердого галлия и мышьяка с жидким галлием $Ga(s) + Ga(l) \rightarrow Ga(l) + Ga(l)$ и $As + Ga(l) \rightarrow Ga(l) + As$. Кристаллизация GaAs реализовывалась при взаимодействии жидкого галлия с мышьяком $Ga(l) + As \rightarrow Ga(s) + As$. Каждому событию соответствуют определенные энергии активации, выбор которых проводился на основе согласования экспериментальных и модельных температурных зависимостей растворения GaAs в жидком галлии и температурных зависимостей равновесного давления паров GaAs [15,16].

Схема роста планарных $A^{III}B^{V}$ нанопроволок показана на рис. 1. Поверхность подложки покрыта пленкой-маской со сквозными отверстиями, в которые помещались капли галлия. В процессе осаждения галлия и мышьяка на поверхности подложки под каплей формируется трехмерный GaAs-нанокристалл, который схематично изображен на рис. 1, a. Форма кристалла обусловлена кристаллографией и при ростовых условиях, обеспечивающих планарный рост, напоминает половину усеченного октаэдра. Боковая поверхность такого кристалла состоит из трех плоскостей {111}, соединенных плоскостями {100}. Ориентация верхней плоскости 3D кристалла относится к семейству {111} и задается поверхностью подложки. После формирования трехмерного кристалла под каплей начинается рост планарных нанопроволок, т. е. перемещение капли-затравки путем приращения кристалла нитевидной формы (рис. 1, b). Капля-катализатор перемещается в направлении поверхностей {111}B, являющихся фронтом роста нитевидных $A^{III}B^{V}$ нанопроволок [2]. Таким образом планарный рост нанопроволок на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$ возможен в трех направлениях, как показано на рис. 1, c.

Температура роста является одним из главных параметров ростового процесса. При фиксированном отношении потоков $F(As_2)$ и $F(Ga)$ температура роста менялась от 800 до 950 K. На рис. 2 представлены результаты моделирования роста планарных GaAs-проволок на подложках GaAs(111)B при $F(As_2)/F(Ga) = 5$. Угол между фронтом роста планарных нанопроволок и поверхностью (111)B составляет 71.2° (рис. 2, a). При низких температурах $T \sim 800$ K капля галлия сразу разделяется на четыре части, как показано на рис. 2, b. Три капли инициируют формирование горизонтальных проволок, одна — вертикальную. Разделение капли связано с тем, что при такой температуре мышьяк слабо испаряется с поверхности. Это приводит к большому диффузионному сбору мышьяка с поверхности подложки в каплю и, как следствие, формированию под каплей всех возможных (четырех) фасеток {111}B на границе раздела капля-кристалл. В дальнейшем размер капель галлия в процессе роста нанопроволок быстро уменьшается в результате высокой концентрации мышьяка в капле и ускоренной кристаллизации капли на границе раздела капля-кристалл. После поглощения капли происходит радиальный рост планарных нанопроволок за счет встраивания атомов в боковые стенки кристалла, что приводит к образованию сплошной GaAs-пленки на поверхности подложки. Этот результат находится в соответствии с экспериментом [5], где было показано, что при $T \sim 800$ K на поверхности пленки-маски вместо нанопроволок формируется сплошной слой GaAs.

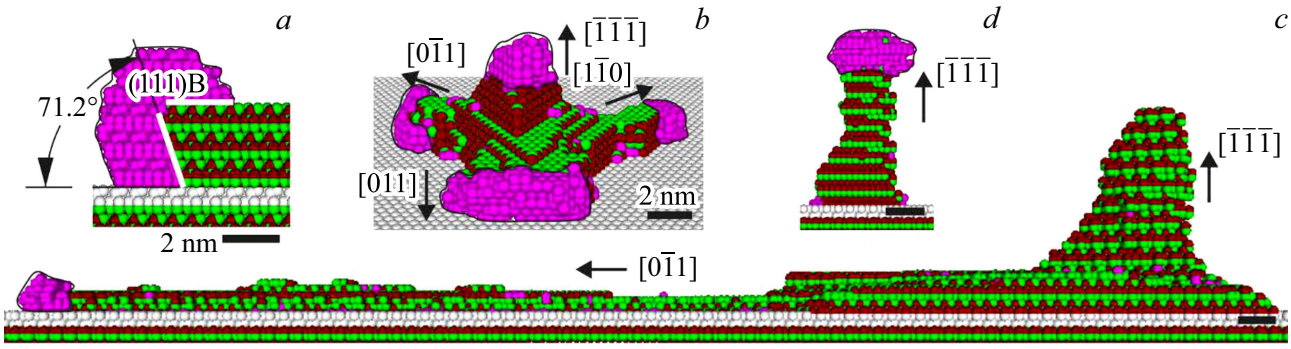

Рис. 2. Модельные поверхности GaAs(111)B после роста при разных температурах, K: 850 (a, c), 800 (b), 950 (d); $F(\mathrm{Ga}) = 3$ МС/с, $F(\mathrm{As_2}) = 15$ МС/с.

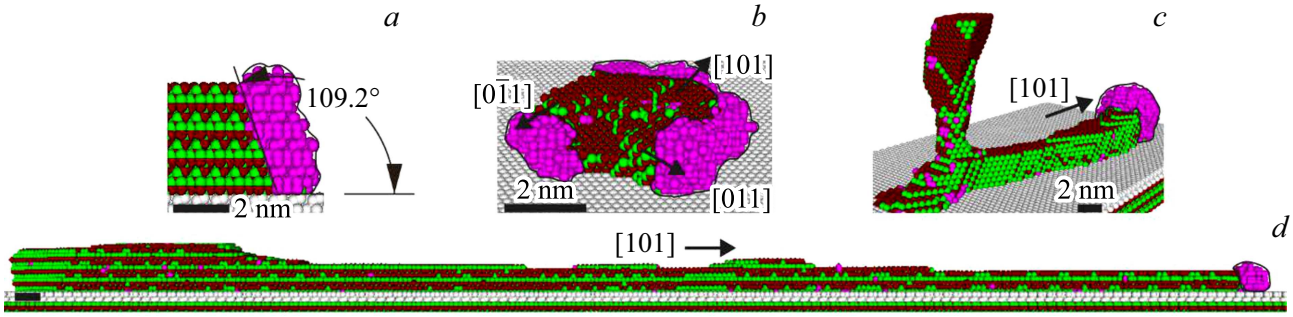

Рис. 3. Модельные поверхности GaAs(111)A после роста при разных температурах, K: 890 (a, d), 800 (b), 950 (c); $F(\mathrm{Ga}) = 3$ МС/с, $F(\mathrm{As_2}) = 15$ МС/с.

Увеличение температуры с 800 до 950 K приводит к формированию протяженных планарных GaAs-нанопроволок, которые в процессе роста срываются на вертикальный режим роста. Изменение направления роста связано с наличием конкурирующей горизонтальной фасетки (111)B на границе раздела капля-кристалл (рис. 2, a), формирование которой задается ориентацией подложки. При увеличении температуры возрастает скорость испарения мышьяка и уменьшается диффузионный сбор мышьяка с поверхности пленки в каплю, в результате чего на границе раздела капля–кристалл образуется меньше фасеток {111}B, инициирующих рост планарных нанопроволок. На рис. 2, c показан вид модельной подложки после осаждения галлия и мышьяка при $T = 850$ K. На начальной стадии роста формировалась планарная GaAs-нанопроволока. В процессе приращения кристалла происходило смещение границы раздела капля-кристалл, т. е. капля смачивала не только фронт роста планарной нанопроволоки, но и верхнюю огранку GaAs-кристалла, как показано на рис. 2, a. Это привело к расщеплению капли галлия на две части и одновременному росту двух нанопроволок GaAs: планарной и вертикальной. Капля галлия, расположенная на вершине вертикального кристалла, поглотилась ввиду меньшего диффузионного сбора галлия с подложки по сравнению с каплей, инициирующей рост планарной нанопроволоки.

При высоких температурах $T \sim 950$ K наблюдался только вертикальный рост GaAs-проволок (рис. 2, d). Вертикальный рост нанопроволок связан с малым диффузионным сбором мышьяка с подложки. При данной температуре мышьяк интенсивно испаряется с поверхности подложки и поступает в каплю непосредственно из потока, в результате чего растут только вертикальные нанопроволоки GaAs. Капли при вертикальном режиме роста проволок быстро поглощаются из-за малого диффузионного галлия с подложки, связанного с большой скоростью испарения галлия при $T = 950$ K. Максимально длинные планарные GaAs-проволоки на подложках GaAs(111)B получены в области температур 850–890 K.

На поверхности GaAs(111)A рост планарных кристаллов более устойчив. Угол между фронтом роста планарных нанопроволок и поверхностью (111)A составляет 109.2° (рис. 3, a). При низких температурах роста ($T = 800$ K) под каплей галлия формируются все возможные фасетки {111}B. На рис. 3, b показан вид модельной подложки после роста при 800 K, где капля галлия разделилась на три части, инициируя рост трех планарных проволок. Как и на поверхности (111)B, дальнейшее осаждение галлия и мышьяка на поверхность приводит к поглощению капель галлия и формированию сплошной пленки GaAs.

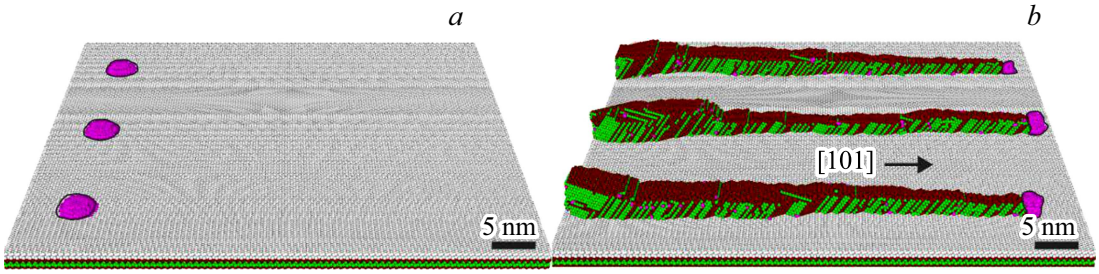

Рис. 4. Фрагмент модельной подложки GaAs(111)A с тремя каплями Ga до (a) и после(b) роста при $T = 890$ K; $F(\mathrm{Ga}) = 3$ MC/c, $F(\mathrm{As_2}) = 15$ MC/c.

При увеличении температуры роста до $T \sim 950$ K уже на начальном этапе рост кристаллов на поверхности GaAs(111)A происходит под углом к поверхности 54°. Непланарный рост связан с увеличением скорости испарения мышьяка при повышении температуры. После формирования наклонной проволоки у ее основания может сформироваться новая капля галлия, которая становится катализатором роста планарной проволоки. Такой случай изображен на рис. 3, *c*.

Оптимальной температурой для стабильного роста планарных GaAs-нанопроволок при выбранных значениях потоков является температура $T = 890$ K. Показанная на рис. 3, *d* нанопроволока непрерывно связана с пассивирующим слоем, объемные дефекты на протяжении всей длины кристалла не обнаружены. При данной температуре и соотношении потоков As/Ga на поверхности присутствует достаточное количество мышьяка, чтобы сформировать связанные с подложкой фасетки {111}B и не поглотить каплю-катализатор. Нерешенной проблемой остается уменьшение толщины проволоки в процессе роста из-за уменьшения капли галлия.

Регулируя температуру или скорость осаждаемого вещества можно добиться формирования бездефектных планарных нанопроволок. Однако направление их роста остается неуправляемым без заранее заданного расположения капель-катализаторов. Специальное расположение капель галлия в модели задавалось следующим образом. В пассивирующем слое создавались отверстия, в которые помещались капли галлия. Такая подложка благодаря циклическим граничным условиям в латеральных направлениях имитирует случай бесконечного числа близкорасположенных капель галлия. На рис. 4, *a* приведен фрагмент модельной подложки с диаметром сквозных отверстий в пленке 5 нм до начала ростового процесса. Этот фрагмент содержит три капли Ga, расположенных в один ряд. Расстояние между каплями в ряду составляет 15 нм, между рядами — 120 нм. Выбранная геометрия подложки приводит к выделенному направлению роста нанопроволок вдоль поверхности. Рост планарных кристаллов только в одном направлении обусловлен ограничением диффузионного сбора мышьяка с тех участков, которые попадают в радиус диффузионного сбора соседних капель, т. е. кристалл преимущественно растет в том направлении откуда поступление мышьяка максимально. На рис. 4, *b* показан фрагмент модельной подложки GaAs(111)A с тремя параллельными планарными GaAs-нанопроволоками.

3. Заключение

Проанализирован самокаталитический рост планарных GaAs-нанопроволок по механизму пар-жидкость-кристалл с помощью Монте-Карло моделирования. Исследовались условия формирования однонаправленных массивов планарных нанопроволок на подложках GaAs с ориентациями (111)A и (111)B. Показано, что угол между фронтом роста планарных нанопроволок и поверхностью (111)A составляет 109.2°, а на поверхности (111)B — 71.2°. Рассматривалось влияние температуры и расположения капель-катализаторов на морфологию и направление роста планарных GaAs-нанопроволок. Выявлен диапазон температур, в котором наблюдалось формирование планарных нанопроволок. Выбрано специальное расположение капель галлия, при котором формировались однонаправленные планарные GaAs-нанопроволоки. На подложках GaAs(111)A наблюдался более стабильный рост планарных GaAs-кристаллов, чем на GaAs(111)B.

Финансирование работы

Работа поддержана РФФИ (проект № 19-31-90023).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Krogstrup, H.I. Jørgensen, E. Johnson, M.H. Madsen, C.B. Sørensen, A.F. i Morral, M. Aagesen, J. Nygard, F. Glas. J. Phys. D: Appl. Phys., **46** (31), 313001 (2013).
[2] S.A. Fortuna, J. Wen, I.S. Chun, X. Li. Nano Lett., **8** (12), 4421 (2008).
[3] Y. Chen, P. Kivisaari, M.-E. Pistol, N. Anttu. Nanotechnology, **29** (4), 045401 (2018).

[4] W. Choi, E. Seabron, P.K. Mohseni, J.D. Kim, T. Gokus, A. Cernescu, P. Pochet, H.T. Johnson, W.L. Wilson, X. Li. ACS Nano, **11** (2), 1530 (2017).
[5] F. Bastiman, H. Küpers, C. Somaschini, L. Geelhaar. Nanotechnology, **27** (9), 095601 (2016).
[6] S. Breuer, C. Pfuller, T. Flissikowski, O. Brandt, H.T. Grahn, L. Geelhaar, H. Riechert. Nano Lett., **11** (3), 1276 (2011).
[7] S. Ambrosini, M. Fanetti, V. Grillo, A. Franciosi, S. Rubini. AIP Advances, **1**, 042142 (2011).
[8] K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito. J. Cryst. Growth, **301**–**302**, 862 (2007).
[9] Z. Dong, P. Kashkarov, H. Zhang. Nanoscale, **2**, 524 (2010).
[10] K.K. Sabelfeld, V.M. Kaganer, F. Limbach, P. Dogan, O. Brandt, L. Geelhaar, H. Riechert. Appl. Phys. Lett., **103**, 133105 (2013).
[11] A.G. Nastovjak, I.G. Neizvestny, N.L. Shwartz. Pure Appl. Chem., **84** (12), 2619 (2012).
[12] М.В. Князева, А.Г. Настовьяк, И.Г. Неизвестный, Н.Л. Шварц. ФТП, **49** (1), 63 (2015).
[13] A.G. Suprunets, M.A. Vasilenko, N.L. Shwartz. J. Phys.: Conf. Ser., **690**, 012011 (2016).
[14] А.Н. Карпов, А.В. Зверев, А.Г. Настовьяк, С.В. Усенков, Н.Л. Шварц. Вычисл. методы и программирование, **15** (3), 388 (2014).
[15] A.A. Spirina, I.G. Neizvestny, N.L. Shwartz. Def. Diff. Forum, **386**, 21 (2018).
[16] A.A. Spirina, N.L. Shwartz. Mater. Sci. Semicond. Process., **100**, 319 (2019).

Редактор А.Н. Смирнов

Influence of temperature on the planar GaAs nanowire morphology (simulation)

A.A. Spirina[1], *N.L. Shwartz*[1,2]

[1] Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia
[2] Novosibirsk State Technical University, 630087 Novosibirsk, Russia

Abstract Using a kinetic lattice Monte Carlo model, the self-catalyzed growth of planar GaAs nanowires was analyzed. The nanowire growth via the vapor–liquid–crystal mechanism was considered. The effect of temperature and the catalyst droplet location on the morphology and growth direction of planar GaAs nanowires was studied. For GaAs(111)A and GaAs(111)B substrates, a temperature range corresponding to stable growth of planar GaAs nanowires was revealed. The special asymmetric arrangement of droplets allows the one-directional nanowire growth.