

УДК 538.975; 519.245

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОВИСКЕРОВ (МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО)*

А. Г. Настовьяк¹, И. Г. Неизвестный¹, Н. Л. Шварц¹, Е. С. Шеремет²

¹*Институт физики полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: alla@isp.nsc.ru*

²*Новосибирский государственный технический университет,
630092, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20*

С помощью моделирования методом Монте-Карло исследован процесс формирования нановискеров на подложках, активированных каплями катализатора. Получены зависимости скорости роста вискероидов от их диаметра в различных режимах роста. Рассмотрено влияние условий осаждения на морфологию вискероидов. Показано, что при использовании катализатора, имеющего большой контактный угол с материалом вискероидов, возможно получение неискривленных и однородных по толщине тонких вискероидов. При изменении ростовых условий в такой физико-химической системе возможно формирование нанотрубок. Предложен атомарный механизм формирования вискероидов с полостью. Определены области модельных ростовых условий, соответствующих росту нановискеров и нанотрубок.

Ключевые слова: метод Монте-Карло, моделирование, нановискер, нанотрубка.

Введение. В последние годы заметно возрос интерес к полупроводниковым нановискерам (НВ) — нитевидным кристаллам — в связи с размерным квантованием энергетического спектра носителей заряда и, следовательно, возможностью их использования в современных электронных приборах. На основе нановискеров и нанотрубок создаются химические и биологические сенсоры, обладающие большей чувствительностью по сравнению с сенсорами на основе объемных материалов [1, 2]. Упорядоченные массивы Si-нановискеров используют для создания полевых эмиссионных дисплеев, а отдельные Si-нановискеры применяют в качестве игл для атомно-силовой и химической силовой микроскопии [3]. Особый интерес представляют гетероструктуры на основе НВ [4–6]. Радиальные гетероструктуры перспективны для создания быстродействующих полевых транзисторов и эффективных излучателей, а аксиальные — для туннельных приборов.

Традиционно НВ выращивают из каталитических капель-затравок по механизму пар—жидкость—кристалл (ПЖК) [7]. На подложку, активированную каплями катализатора, осаждается полупроводниковый материал. Рост происходит за счет пересыщения капель поступающим из потока веществом с последующей кристаллизацией на границе раздела. Анализ зависимости скорости роста от диаметра вискероидов позволяет судить о режимах роста, разделяя адсорбционно- и диффузионно-стимулированный рост [8]. При малых диаметрах капель катализатора существенным становится эффект Гиббса — Томсона, заключающийся в уменьшении пересыщения в каплях с малым радиусом кривизны. Величина пересыщения определяет характер кристаллизации на границе раздела капля — вискероид: моно- или полицентрический [7, 8]. В зависимости от условий роста и используемых материалов НВ имеют различную морфологию: могут расти прямыми или искривленными, быть полыми, иметь ответвления [9–11]. Так как морфология может влиять на

*Работа выполнена в рамках проекта «Механизмы роста и характеристики Si и Si/Ge нановискеров» по программе фундаментальных исследований Президиума РАН и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-02-00068).

электронно-оптические и механические свойства НВ, процессы их роста интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически. Электронно-оптические и структурные свойства рассчитываются методами *ab initio* [12, 13], а для изучения кинетики роста используется аналитическое описание [8]. Моделирование методом Монте-Карло позволяет исследовать не только кинетику, но и морфологию растущих вискеров.

Целью предлагаемой работы является изучение влияния условий осаждения и механизмов роста на морфологию НВ с помощью моделирования методом Монте-Карло. Рассмотрены зависимости скорости роста НВ от их диаметра в различных режимах роста.

1. Модель Монте-Карло. Моделирование проводилось с помощью программного комплекса SilSim3D, основанного на решеточной модели Монте-Карло и ориентированного на исследование атомарных процессов в трехмерном приповерхностном слое кристаллической подложки [14, 15]. Расчеты проводились для полупроводника с алмазоподобной кристаллической решеткой. Элементарные события, рассматриваемые в модели: акт адсорбции, диффузионный скачок частицы, десорбция и химические превращения. В модели Монте-Карло вероятность любого события экспоненциально зависит от его энергии активации. Схема модельной системы для роста НВ представлена на рис. 1. Исходный модельный слой представлял собой подложку с ориентацией (111), активированную каплей катализатора. Частицы полупроводникового материала поступали из внешнего потока в атомарном или молекулярном виде либо перпендикулярно подложке, либо под произвольными углами. Вещество попадало на каплю-катализатор непосредственно из потока и за счет диффузионного сбора с подложки. Рост НВ осуществлялся в результате растворения полупроводникового материала в капле с последующей кристаллизацией на границе раздела капля — вискер (классический механизм ПЖК) и встраивания атомов вдоль периметра границы раздела капля — вискер в места, обеспеченные слабым смачиванием (механизм встраивания).

Кристаллизация в модельной системе была реализована следующим образом: благодаря диффузии атомы полупроводникового материала достигали границы раздела, где могли

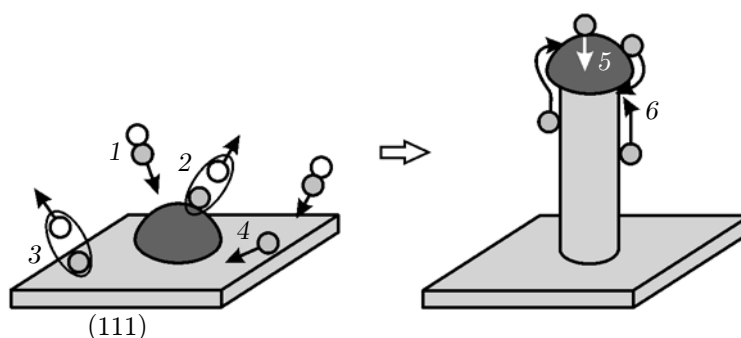


Рис. 1. Схема модельной системы: 1 — поток транспортных молекул; 2 — каталитическая и 3 — некаталитическая диссоциации транспортных молекул с выделением полупроводникового материала и побочных продуктов реакции; 4 — диффузия по поверхности подложки; 5 — растворение полупроводникового материала в капле с последующей кристаллизацией на границе раздела капля — вискер; 6 — встраивание атомов вдоль периметра границы раздела капля — вискер. Темно-серым цветом обозначена капля катализатора, светло-серым — подложка и материал вискера, белым — побочные продукты

встроиться в растущую грань либо раствориться обратно в объеме капли. В решеточной модели перенос атомов полупроводникового материала в жидкой капле осуществлялся в виде обменной диффузии с помощью реакции $A + B \rightarrow B + A$, где A — атом полупроводникового материала, B — атом вещества катализатора. Необходимость имитации обменной диффузии с помощью химической реакции обусловлена тем, что в решеточной модели диффузионные скачки атомов возможны только по свободным узлам кристаллической решетки, которые отсутствуют в объеме капли. Энергия активации обменной диффузии зависела от окружения атомов A и B : обратное растворение атомов, встроившихся в растущую грань, было затруднено по сравнению с диффузией внутри капли. При такой реализации процесса кристаллизации рост НВ происходил послойно с образованием кремниевых зародышей на границе раздела капля — вискер и последующим их разрастанием в латеральном направлении.

Рассматриваемый диапазон диаметров модельных капель золота $d = 3\text{--}20$ нм соответствовал экспериментальным значениям для вискеро́в, полученных методом CVD (Chemical Vapor Deposition) [16], а диапазоны температур $T = 740\text{--}860$ К и потоков $F = 0,010\text{--}0,055$ монослоев в секунду (МС/с) — значениям, рассмотренным в работах [17, 18].

2. Результаты моделирования. В данной работе исследовалась зависимость морфологии НВ от способа поступления вещества на границу раздела капля — вискер: по классическому механизму ПЖК и за счет встраивания вдоль периметра границы раздела в места, обеспеченные слабым смачиванием. Соотношение между этими двумя составляющими роста зависит от диаметра вискера и физико-химической природы системы (контактного угла между каплей и вискером, растворимости материала вискера в капле-затравке). На рис. 2, *a, b* показаны модельные НВ, полученные по механизму ПЖК и при его сочетании с механизмом встраивания. Найдено, что во втором случае вискеры растут прямыми и достаточно однородными по толщине и их скорость роста выше, чем в первом случае. Поэтому сочетание механизма ПЖК со встраиванием является оптимальным для получения НВ, пригодных для создания приборов. Это накладывает ограничения на выбор материала вискера и катализатора.

Важной характеристикой режимов роста является зависимость скорости роста вискеро́в от их латерального размера. Зависимости скорости роста нановискеро́в dL/dt от их радиуса R в диффузионном и адсорбционном режимах представлены на рис. 3. Приведенные на графиках результаты вычислительного эксперимента, обозначенные точками, есть

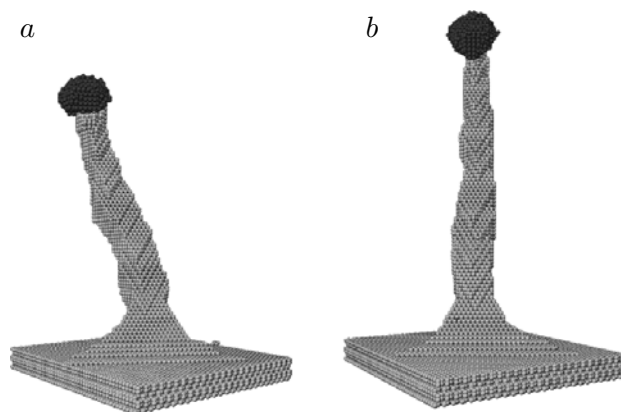


Рис. 2. Морфология НВ при разных механизмах роста: *a* — ПЖК и *b* — сочетании ПЖК и встраивания вдоль периметра границы раздела капля — вискер ($T = 800$ К, $F = 0,01$ МС/с, диаметр исходной капли $d = 4,8$ нм)

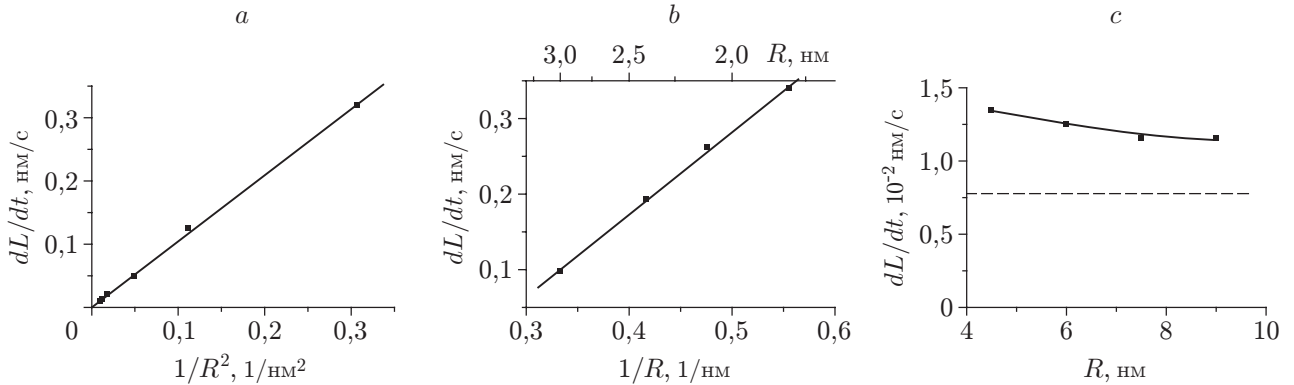


Рис. 3. Скорость роста НВ: в зависимости от $1/R^2$ (a), $1/R$ (b) и R (c) в диффузионном (a, b) и адсорбционном (c) режимах при $T = 800$ К, $F = 0,05$ МС/с. Точками обозначены результаты вычислительного эксперимента, сплошной линией — аппроксимация по методу наименьших квадратов, пунктирной линией — величина внешнего потока $F = 7,85 \cdot 10^{-3}$ нм/с

результат усреднения по трем реализациям. В диффузионном режиме рост НВ в основном происходил за счет диффузионного притока вещества с подложки. Как видно из рисунка, скорость роста dL/dt убывает при увеличении радиуса R , причем $dL/dt \sim 1/R^2$, если доминирующей составляющей роста является механизм ПЖК (рис. 3, a), и $dL/dt \sim 1/R$, если рост осуществляется преимущественно за счет встраивания вещества вдоль периметра границы раздела капля — вискер (рис. 3, b). В случае преобладания механизма ПЖК (в предположении о неизменности диаметра вискера) изменение объема вискера за время dt выражается как

$$(dL/dt)\pi R^2 = FS,$$

где L и R — длина и радиус НВ (нанометры) соответственно; F — величина внешнего потока (нанометры в секунду); S — площадь, с которой происходит диффузионный сбор вещества (квадратные нанометры). Площадь S включает поверхность капли и площадь подложки вокруг вискера, определяемую диффузионной длиной атомов. Так как в модельной системе расстояние между вискерами много меньше диффузионной длины пробега адатомов, S не зависит от радиуса капли и $dL/dt \sim 1/R^2$. В случае преобладания механизма встраивания

$$(dL/dt)\pi R^2 = (dN/dt)\Omega + F\pi R^2,$$

где Ω — объем, занимаемый одним атомом; dN — количество атомов, встроившихся за время dt вдоль периметра границы раздела капля — вискер. Первое слагаемое описывает изменение объема вискера за счет встраивания, а второе — за счет адсорбции вещества непосредственно на поверхность капли. Так как количество встроившихся частиц dN пропорционально длине периметра $2\pi R$, скорость роста $dL/dt \sim 1/R$. В адсорбционном режиме диффузионный приток вещества к капле мал и рост вискеро́в осуществляется преимущественно за счет адсорбции на поверхность капли. В этом случае $dL/dt = F$, определяется только внешним потоком и не зависит от радиуса. Превышение скорости роста НВ над F на рис. 3, c связано с наличием в модельной системе малой диффузионной составляющей роста. Таким образом, получая зависимости скорости роста от диаметра, можно судить о режимах и механизмах роста НВ. Отметим, что все три типа зависимостей $dL/dt(R)$ наблюдались экспериментально при различных ростовых условиях [17–19].

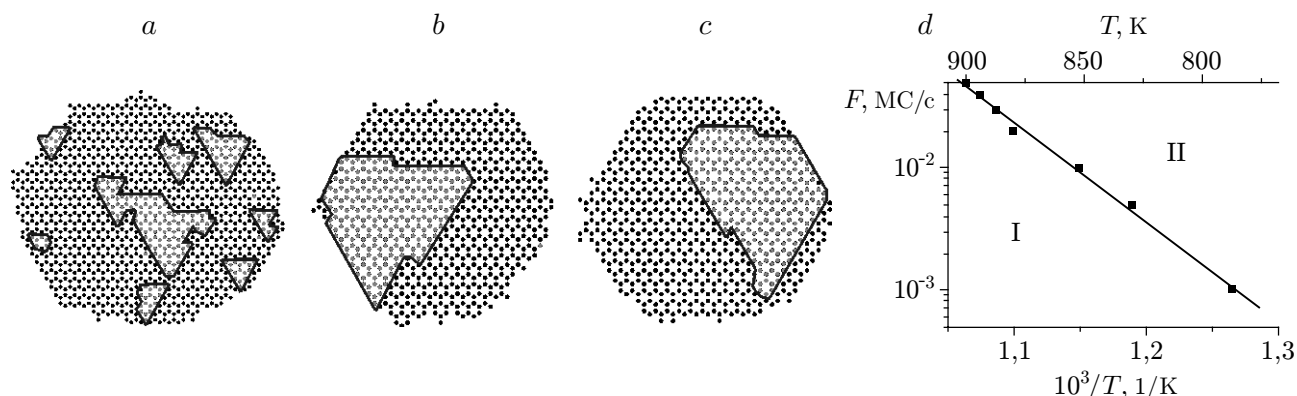


Рис. 4. Сечения границы раздела капля — вискер для $R = 4,5$ нм: при $T = 800$ К, $F = 0,05$ МС/с (a); $T = 950$ К, $F = 0,05$ МС/с (b); $T = 800$ К, $F = 0,001$ МС/с (c) (темно-серым цветом обозначено вещество катализатора, светло-серым — материал вискера); области ростовых условий, соответствующие моно- (I) и полицентрическому (II) зарождению (d) (точки — результаты моделирования, линия — аппроксимация по методу наименьших квадратов)

Качество границы раздела капля — вискер и характер зарождения каждого нового слоя вискера могут определять дальнейшую морфологию растущего НВ. В данной работе исследовался процесс зарождения на границе раздела капля — подложка при разных температурах и скоростях осаждения. Сечения границы раздела при различных условиях роста показаны на рис. 4, a—c. Переход от полицентрического (см. рис. 4, a) к моноцентрическому зарождению возможен либо при увеличении ростовой температуры (см. рис. 4, b), либо при уменьшении потока (см. рис. 4, c). Эта тенденция изображена в виде линии $F(T)$, разделяющей области моно- (I) и полицентрического (II) зарождения (рис. 4, d).

Интересные результаты были получены при исследовании морфологии НВ в режиме встраивания. При увеличении контактного угла между каплей и вискером и уменьшении диаметра НВ встраивание вдоль периметра границы раздела в места, обеспеченные слабым смачиванием, может стать доминирующим механизмом роста. В этом случае в опре-

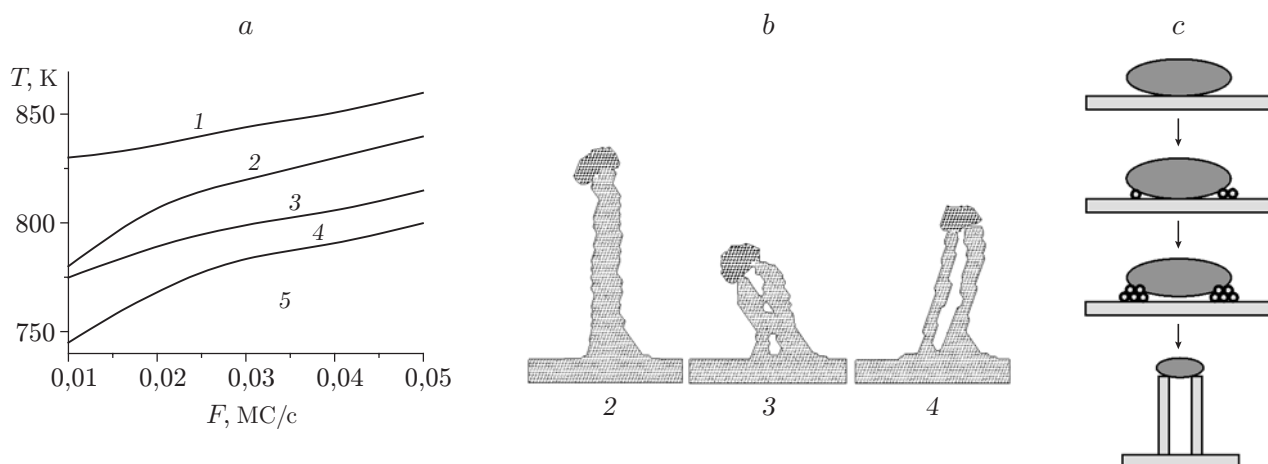


Рис. 5. Формирование нановискером с разной морфологией: a — условия роста НВ с различной морфологией в координатах T — F ($d = 4,8$ нм) (1 — рост отсутствует, 2 — сплошные НВ, 3 — НВ с мелкими полостями, 4 — нанотрубки, 5 — рост отсутствует); b — сечения НВ из областей 2–4 (см. рис. 5, a); c — схема формирования полых вискером

деленном диапазоне ростовых условий возможно формирование полых вискеро́в. Области ростовых условий, соответствующие росту НВ с различной морфологией, показаны на рис. 5, *a*. В областях 1 и 5 рост отсутствовал. Рост НВ наблюдался в области 2, в области 3 формировались вискеро́в с мелкими полостями, а в области 4 — НВ с одной полостью, ориентированной вдоль оси роста. Линии, разделяющие области 1, 2 и 2, 3, соответствуют росту сплошных НВ, а линии, разграничивающие области 3, 4 и 4, 5, отвечают формированию нанотрубок. В высокотемпературной области 1 рост модельных вискеро́в прекращался как из-за флуктуационных процессов, например диффузионного перетекания капли с вершины вискеро́в на боковую грань, так и из-за отсутствия перестроек, предотвращающих разрушение боковых стенок реальных НВ. В области 5 (с низкими температурами и большими потоками) вещество, поступающее из потока, покрывает каплю сверху. Переход от роста сплошных вискеро́в (область 2) к полым (области 3, 4) возможен либо при уменьшении температуры, либо при увеличении потока. Основная причина появления полостей — это изменение условий встраивания. При низких температурах или большом потоке вдоль периметра границы раздела формируется кольцо, которое препятствует дальнейшему попаданию вещества под каплю. Между областями ростовых условий, соответствующих росту сплошных НВ и нанотрубок, существует промежуточная область 3, в которой формируются вискеро́в с несколькими мелкими полостями. Сечения модельных вискеро́в, соответствующих областям 2–4, показаны на рис. 5, *b*. На основе анализа результатов моделирования была предложена схема формирования полых вискеро́в [20], представленная на рис. 5, *c*.

Толщина стенок трубки, а следовательно, и диаметр полости зависят от ростовых условий. Изменение внутреннего сечения трубки S с изменением потока F иллюстрирует рис. 6. При $F = 0,01$ МС/с полость отсутствует, а при увеличении потока от 0,015 до 0,055 МС/с среднее сечение полости увеличивается в 8 раз. Разброс значений S изменялся в зависимости от величины потока от ± 1 до ± 5 атомов. Диаметр трубки определяется местом зарождения кольца. Чем больше интенсивность внешнего потока, тем дальше от контакта капля—подложка произойдет зарождение кольца и, следовательно, больше будет диаметр полости. Таким образом, увеличение потока приводит к увеличению внутреннего

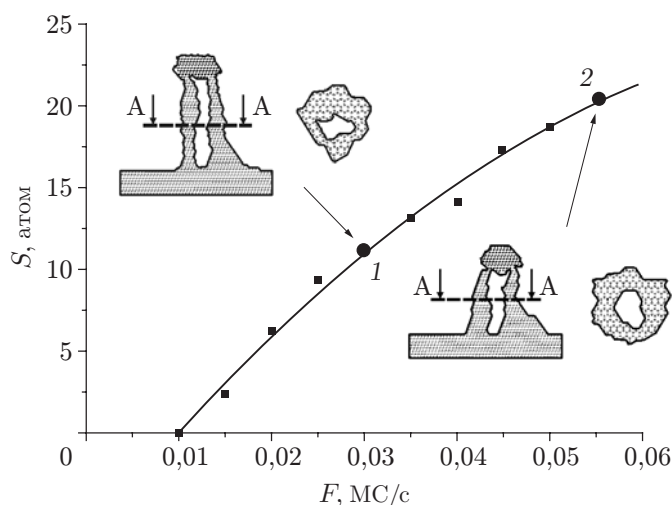


Рис. 6. Зависимость среднего сечения полости S от интенсивности потока F при $T = 800$ К, $d = 4,8$ нм (точки — результаты моделирования, линия — аппроксимация по методу наименьших квадратов). На фрагментах показана морфология полых вискеро́в и их сечения вдоль А—А для точек 1 и 2

диаметра трубки.

Заключение. В представленной работе впервые реализована модель Монте-Карло для роста нановискеров на поверхности кристаллической подложки, активированной катализатором. С помощью моделирования методом Монте-Карло исследовано влияние условий осаждения на морфологию нановискеров и получены зависимости скорости роста нановискеров от диаметра в различных режимах роста. В диффузионном режиме скорость роста убывает при увеличении радиуса пропорционально $1/R^2$, если рост осуществляется по механизму ПЖК, или $\sim 1/R$, если основным вкладом в рост является встраивание вещества вдоль периметра границы раздела капли — вискер. В адсорбционном режиме скорость роста не зависит от радиуса и определяется только внешним потоком. Найдено, что для получения тонких вискером с оптимальной морфологией, неискривленных и однородных по толщине, необходим правильный выбор катализатора роста: контактный угол между каплей и вискером должен быть достаточно большим. В такой физико-химической системе возможно формирование полых вискером. Предложен атомарный механизм формирования вискером с полостью. Рассматриваемая модель может быть использована для оптимизации параметров роста однокомпонентных нановискеров заданной морфологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui Y. C., Wei Q., Park H., Lieber C. M. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species // *Science*. 2001. **293**. P. 1289.
2. Quidoriano N. J., Belov M., Evoy S., Kamins T. I. Single-crystal, Si nanotubes, and their mechanical resonant properties // *Nano Lett.* 2009. **9**, N 4. P. 1511.
3. Гиваргизов Е. И. Управляемый рост нитевидных кристаллов и создание монокристаллических вискерных зондов // *Кристаллография*. 2006. **51**, № 5. С. 947.
4. Hayden O., Agarwal R., Lu W. Semiconductor nanowire devices // *Nano Today*. 2008. **3**, N 5–6. P. 12.
5. Lauhon L. J., Gudixsen M. S., Wang D., Lieber Ch. M. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures // *Nature*. 2002. **420**. P. 57.
6. Zakharov N. D., Werner P., Gerth G. et al. Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si(111) by molecular beam epitaxy // *Journ. Cryst. Growth*. 2006. **290**. P. 6.
7. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
8. Dubrovskii V. G., Sibirev N. V. General form of the dependences of nanowire growth rate on the nanowire radius // *Journ. Cryst. Growth*. 2007. **304**. P. 504.
9. Westwater J., Gosain D. P., Tomiya S. et al. Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction // *Journ. Vac. Sci. Technol. B*. 1997. **15**, N 3. P. 554.
10. Regolin I., Sudfeld D., Lutjohann S. et al. Growth and characterisation of GaAs/InGaAs/GaAs nanowhiskers on (111) GaAs // *Journ. Cryst. Growth*. 2007. **298**. P. 607.
11. Bakkers E. P. A. M., Verheijen M. A. Synthesis of InP nanotubes // *Journ. Amer. Chem. Soc.* 2003. **125**, N 12. P. 3440.
12. Nolan M., O'Callaghan S., Fagas G. et al. Silicon nanowire band gap modification // *Nano Lett.* 2007. **7**, N 1. P. 34.
13. Vo T., Williamson A. J., Galli G. First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires // *Phys. Rev. B*. 2006. **74**. P. 045116.
14. Neizvestny I. G., Shwartz N. L., Yanovitskaya Z. Sh., Zverev A. V. 3D-model of epitaxial growth on porous {111} and {100} Si surfaces // *Comput. Phys. Commun.* 2002. **147**. P. 272.

15. **Зверев А. В., Зинченко К. Ю., Шварц Н. Л., Яновицкая З. Ш.** Монте-Карло моделирование процессов роста наноструктур с алгоритмом планирования событий на шкале времени // Российские нанотехнологии. 2009. **4**, № 3–4. С. 85.
16. **Kikkawa J., Ohno Y., Takeda S.** Growth rate of silicon nanowires // Appl. Phys. Lett. 2005. **86**. P. 123109.
17. **Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M. C., Ross F. M.** Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of Si nanowires // Phys. Rev. Lett. 2006. **96**. P. 096105.
18. **Zakharov N., Werner P., Sokolov L., Gosele U.** Growth of Si whiskers by MBE: Mechanism and peculiarities // Physica E. 2007. **37**, N 1–2. P. 148.
19. **Дубровский В. Г., Сибирев Н. В., Сурис Р. А. и др.** О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых нитевидных кристаллов // Физика и техника полупроводников. 2006. **40**, вып. 9. С. 1103.
20. **Nastovjak A. G., Neizvestny I. G., Shwartz N. L. et al.** Effect of substrate-drop parameters on nanowiskers morphology // Proc. of 9th Intern. Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials (EDM-2008). Erlagol, Altai, July 1–5, 2008. P. 41.

Поступила в редакцию 19 мая 2009 г.
