

*На правах рукописи*

Спирина Анна Александровна

**Самокаталитический рост планарных нанопроволок и ленгмюровское испарение GaAs: моделирование методом Монте Карло**

Специальность: 1.3.11 – Физика полупроводников

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск, 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Шварц Наталия Львовна**,  
кандидат физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт физики полупроводников им. А. В.  
Ржанова Сибирского отделения Российской академии  
наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Буравлев Алексей Дмитриевич**,  
доктор физико-математических наук,  
Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И.  
Ульянова (Ленина), заведующий лабораторией.

**Сибирев Николай Владимирович**,  
кандидат физико-математических наук,  
Санкт-Петербургский государственный университет,  
старший научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский  
государственный университет».

Защита состоится «20» июня 2023 г. в 15-00 на заседании диссертационного  
совета 24.1.134.01 на базе Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090,  
г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Института физики  
полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской  
академии наук:

<https://www.isp.nsc.ru/obrazovanie/dissertatsionnyj-sovjet/zasedaniya/spirina-anna-aleksandrovna>

Автореферат разослан «   »                      2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Полупроводниковые нанопроволоки (НП) представляют собой низкоразмерные структуры, длина которых многократно превышает их диаметр, составляющий десятки нанометров [1]. Интерес к НП связан с возможностью создания многокомпонентных структур регулируемого состава в процессе роста [2]. Наряду с интенсивным изучением вертикальных НП GaAs интерес исследователей начали привлекать планарные нанопроволоки (ПНП) [3] благодаря их совместимости со стандартной хорошо развитой планарной технологией изготовления приборов нанoeлектроники. К настоящему времени уже созданы полевые транзисторы на базе ПНП GaAs [4]. Активно развивается применение матриц ПНП в качестве основы для квантовых компьютеров [5]. В связи с перспективой использования планарных НП GaAs ведется целенаправленный поиск условий их формирования. Одним из способов получения ПНП GaAs является рост по механизму пар-жидкость-кристалл с использованием золота в качестве катализатора [3, 4]. Важное значение для расширения области оптоэлектронных применений НП является отказ от золота в роли катализатора роста. Атомы золота, встраиваясь в растущий кристалл, образуют центры безызлучательной рекомбинации, ухудшая характеристики приборов [6]. Решение этой проблемы, найденное для вертикальных НП  $A^{III}B^V$ , заключается в использовании самокаталитического роста, когда в качестве катализатора используют металл III группы, входящий в состав растущего кристалла [7]. Самокаталитический рост вертикальных НП осуществляется на подложках  $\{111\}$ , покрытых пленкой-маской для изменения диффузионных характеристик частиц на поверхности и предотвращения формирования кристаллов, не имеющих прямого контакта с подложкой. Такой маской для вертикальных НП чаще всего является  $SiO_2$  [7]. Работ, посвященных самокаталитическому росту планарных НП GaAs, в

открытой печати найти не удалось. Поэтому требуется поиск ростовых условий (температуры подложки, величин и соотношения потоков Ga и As<sub>2</sub>) и свойств пленки-маски, обеспечивающих формирование таких структур.

Морфология и качество нанопроволок в сильной степени определяется процессами, протекающими на границе раздела капля-кристалл. В зависимости от ростовых условий на границе раздела может преобладать либо рост кристалла, либо его растворение. Процесс растворения GaAs жидким галлием в отсутствие внешних потоков материала в данной работе исследован отдельно. Этот процесс характерен для ленгмюровского испарения (ЛИ), то есть неравновесного испарения материала из конденсированного состояния в вакуум. Известно, что ЛИ GaAs делится на две температурные области: конгруэнтное (послойное) испарение при  $T < T_c$ , где  $T_c$  – температура конгруэнтного испарения, и неконгруэнтное испарение при  $T > T_c$ , сопровождающееся интенсивным испарением мышьяка и формированием капель галлия [8]. Термодинамический подход объясняет наличие областей конгруэнтного и неконгруэнтного испарения [9], но не учитывает зависимости макроскопических характеристик (скорость испарения, энергия активации десорбции,  $T_c$ ) от ориентации подложек GaAs, наблюдаемых экспериментально [8]. Анализ экспериментальных данных показал заметный разброс в величинах  $T_c$  для подложек с одной и той же ориентацией поверхности [8, 10]. Хотя аналитически предсказывается увеличение  $T_c$  при уменьшении плотности атомных ступеней [11], количественно такая зависимость не определялась. Выявление зависимостей макроскопических характеристик ЛИ GaAs от разориентации поверхности представляет практический интерес, поскольку реальные подложки всегда имеют некоторый угол отклонения. Открытыми остаются вопросы о причинах направленного движения капель галлия в процессе отжига и различиях поведения капель на

подложках с разной ориентацией, наблюдаемых экспериментально [10, 12, 13]. Таким образом исследование процессов, протекающих при ЛИ GaAs, поможет детально рассмотреть влияние капель галлия на растворение GaAs применительно к росту ПНП и ответить на ряд вопросов, среди которых причины зависимостей макроскопических характеристик испарения от ориентации и разориентации поверхностей GaAs и уточнение механизма движения капель галлия в процессе отжига GaAs.

Для выявления ключевых процессов, протекающих на поверхности при росте и термическом разрушении GaAs, и сокращения большого числа дорогостоящих экспериментов по поиску условий самокаталитического роста ПНП GaAs наиболее подходящим методом является Монте-Карло моделирование.

### **Цель работы**

определение микроскопических механизмов и макроскопических характеристик ленгмюровского испарения GaAs и выявление условий самокаталитического роста планарных нанопроволок GaAs с помощью моделирования методом Монте-Карло.

Для достижения данной цели были поставлены **следующие задачи**:

1. Установить модельные зависимости скорости испарения GaAs от времени отжига, температуры, ориентации и разориентации подложки. Определить факторы, влияющие на температуру конгруэнтного испарения.
2. Выявить влияние капель галлия на испарение GaAs. Определить закономерности направленного движения капель галлия в процессе отжига GaAs.
3. Определить диапазон температур, потоков галлия и мышьяка, свойств материала пленки-маски и ориентации подложек GaAs для формирования массива планарных нанопроволок GaAs.

### **Научная новизна работы**

1. Обнаружено, что поверхности GaAs(111)В в условиях конгруэнтных отжигов разрушаются мультислойно в отличие от поверхностей GaAs(111)А, в результате чего температура конгруэнтного испарения подложек (111)В менее подвержена влиянию разориентации поверхности, чем на подложках (111)А.
2. Предложен механизм движения капель галлия при ленгмюровском испарении GaAs. Направленное движение капель обусловлено стремлением объема капель к достижению равновесной для данной температуры концентрации мышьяка и анизотропией травления границы раздела капля-кристалл.
3. Впервые показано, что на начальных стадиях роста нанопроволок под каплей галлия формируется трехмерный кристалл GaAs, задающий направление их роста. Выявлен диапазон температур и потоков галлия и мышьяка, обеспечивающих формирование планарных нанопроволок на поверхностях GaAs(111)А.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

- Получены модельные кинетические зависимости скоростей испарения GaAs, объясняющие развитие рельефа поверхности при отжиге и обеспечивающие корректное определение стационарных характеристик испарения.
- Получены зависимости макроскопических характеристик испарения (скорости испарения компонентов, температура конгруэнтного испарения, энергии активации десорбции) от разориентации подложек GaAs, позволяющие адекватно объяснить и предсказать изменения скорости испарения кристалла при изменении угла отклонения поверхности.
- Результаты по самокаталитическому росту планарных нанопроволок GaAs могут использоваться при оптимизации технологии формирования массива планарных нанопроволок, выращенных с использованием галлия в качестве катализатора роста.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Влияние разориентации поверхности на величину температуры конгруэнтного испарения сильнее проявляется на поверхностях GaAs(111)A, чем на GaAs(111)B из-за различий в развитии рельефа этих поверхностей при испарении: мультислойного на (111)B и послойного на (111)A.
2. Причиной направленного движения капель галлия при ленгмюровском испарении GaAs является стремление к достижению равновесной для данной температуры концентрации мышьяка в объеме капли и анизотропия травления границы раздела капля-кристалл жидким галлием.
3. Направление роста нанопроволок GaAs задается трехмерным кристаллом GaAs, образующимся под каплей галлия на начальных стадиях роста. Для формирования планарных нанопроволок GaAs необходим приток мышьяка с маскированной поверхности подложки в каплю галлия.

**Личный вклад** автора заключается в обосновании задач исследований и определении способов их решения, в постановке и проведении вычислительных экспериментов и анализе полученных результатов.

### **Апробация работы и публикации**

Результаты диссертационной работы докладывались на конкурсах молодых учёных и семинарах ИФП СО РАН, а также были представлены на российских и международных конференциях, в том числе: Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург 2016-2020), Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск 2016), Всероссийская конференция молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям (Иркутск 2017, Новосибирск 2019), Международная научная студенческая конференция (Новосибирск 2018), Международный симпозиум «Nanostructures: Physics and

Technology» (Минск 2018), Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток 2018, 2020), European Workshop on Molecular Beam Epitaxy (Санкт-Петербург 2017, Lenggries 2019), Международная конференция «Nanowire Week» (Pisa 2019), Международная конференция «SURFINT-SREN» (Florence 2019, 2021), Российский семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск 2020), Школа молодых ученых «Актуальные проблемы полупроводниковых наносистем» (Новосибирск 2020), International Conference and Seminar of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (Алтай 2017-2022), Международная конференция «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов» (Москва 2020-2022), Российская конференция по физике полупроводников (Новосибирск 2019, Нижний Новгород 2022).

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ в рецензируемых научных журналах, а также труды и тезисы российских и международных конференций. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 125 наименований и 3 приложений. Объем работы составляет 154 страниц. Работа содержит 6 таблиц и 67 рисунков.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность и научная новизна работы, сформулированы основные цели, задачи и выносимые на защиту положения.

**В первой главе** представлен литературный обзор современных представлений о ленгмюровском испарении GaAs и формировании нанопроволок GaAs по механизму пар-жидкость-кристалл.

Проводится анализ имеющихся способов определения величины  $T_c$ : по появлению капель на поверхности [10], по равенству химического потенциала поверхностей подложки и капли [11] и по температуре, начиная с которой



мышьяк испаряется интенсивнее галлия [8]. С помощью аналитической модели показано, что испарение мышьяка контролируется плотностью ступеней, в отличие от испарения галлия [11]. Множество работ по отжигам GaAs посвящены формированию и движению капель галлия [10-13]. Предложено два альтернативных механизма движения капель [12, 13], в которых причиной движения капель является стремление системы к минимуму поверхностной энергии. Отмечалось, что рельеф следа от капли содержит эшелоны ступеней [13]. Недавно при конгруэнтном испарении GaAs(001) экспериментально выявлена новая метастабильная реконструкция поверхности, приводящая к её мультислойному испарению [14]. Подобное развитие рельефа поверхностей GaAs при  $T < T_c$  на подложках с другой ориентацией не обнаружено.

Рассматриваются вопросы, касающиеся роста ПНП GaAs. Для формирования массива планарных НП одним из ключевых вопросов является поиск условий однонаправленного роста. Экспериментально получено, что рост ПНП GaAs соответствует проекциям непланарных направлений  $\langle 111 \rangle$  на поверхность подложки [15]. Детального объяснения различий направления роста ПНП на подложках с разной ориентацией не приводилось. Для этого требуется анализ кинетики формирования кристалла на начальных стадиях роста.

**Во второй главе** дано описание Монте-Карло модели ЛИ GaAs и самокаталитического роста ПНП GaAs. Моделирование осуществлялось в программном комплексе SilSlim3D с использованием кинетической трехмерной решеточной модели [16]. Модельное пространство представляет собой алмазоподобную решетку, в латеральных направлениях которой используются циклические граничные условия. Для моделирования ЛИ GaAs использовалась система, состоящая из частиц 4-х сортов: галлий в твердом и жидком состоянии ( $Ga(s)$ ,  $Ga(l)$ ), мышьяк в виде атомов и молекул ( $As$ ,  $As_2$ ). В

модель ЛИ заложены следующие элементарные события: испарение Ga и As<sub>2</sub>; диффузия частиц всех сортов по поверхности; образование и распад As<sub>2</sub>; растворение GaAs в жидком галлии; обменная диффузия As в жидком галлии; кристаллизация GaAs. Модель роста ПНП отличается наличием пятого компонента – частиц пленки-маски (M<sub>f</sub>) и дополнительными событиями – осаждением Ga и As<sub>2</sub>. Процесс осаждения вещества в модели контролируется количеством поступающих атомов Ga и молекул As<sub>2</sub> на поверхность в единицу времени – скоростью поступления  $F$ . Для удобства вычислений размерность  $F$  выражена через внесистемную единицу МС/с (МС – монослой). Вероятность любого события в модели зависит от его энергии активации  $E_a$  и предэкспоненциального множителя  $A$ :  $P = A \cdot \exp(-E_a/k_b \cdot T)$ , где  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Адекватный подбор параметров модели позволил согласовать ряд модельных и экспериментальных данных: температурные зависимости равновесного давления Ga и As<sub>2</sub> и равновесной концентрации As в жидком галлии; плотность островков на начальных стадиях гомоэпитаксии GaAs; величины  $T_c$  подложек GaAs; направление и скорость движения капель галлия по поверхностям GaAs; зависимость направлений роста НП GaAs от ориентации подложки и температуры; углы между фронтом роста ПНП и подложкой. Таким образом, используемая Монте-Карло модель пригодна для изучения процессов ЛИ GaAs и самокаталитического роста ПНП GaAs.

**Третья глава** посвящена исследованию ЛИ сингулярных и вицинальных подложек GaAs с ориентациями (111)А и (111)В. Поверхности (111)А заканчиваются атомами Ga, а поверхности (111)В – атомами As. Получена зависимость скорости испарения подложек от времени отжига для конгруэнтного и неконгруэнтного испарения. Показано, что меньшая диффузионная длина мышьяка до испарения по сравнению с диффузионной длиной галлия приводит к более интенсивному развитию рельефа поверхности

(111)В при отжиге [A1]. Получено, что при конгруэнтном испарении поверхности (111)А разрушаются послойно, а поверхности (111)В – мультислойно с формированием структуры, напоминающей перевернутый «свадебный пирог», как показано на рис.1.

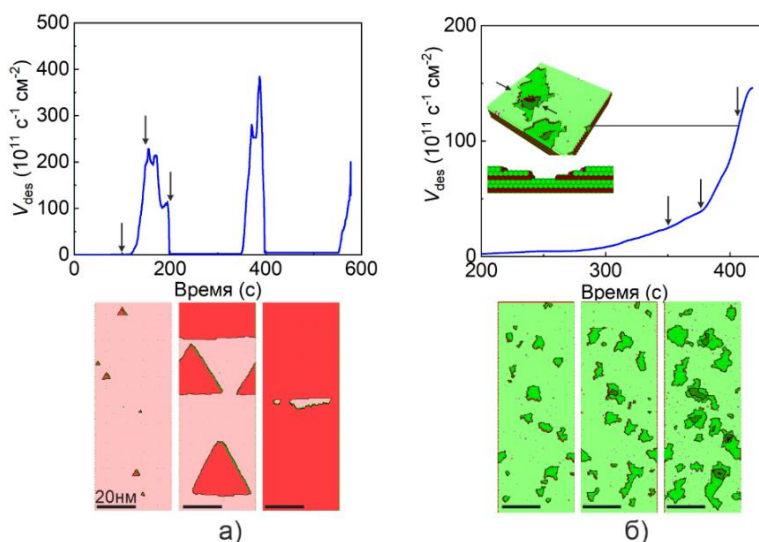


Рис.1. Зависимость скорости испарения GaAs от времени отжига сингулярных подложек при  $T = 920$  К для (111)А (а) и  $T = 820$  К для (111)В (б). Под графиками – фрагменты видов сверху модельных поверхностей на моменты отжигов, отмеченных стрелками на зависимостях  $V_{\text{des}}(t)$ ; вставка на графике (б) – 3D фрагмент ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ) и боковое сечение поверхности (111)В, иллюстрирующие мультислойное испарение. Заглубление по оси  $z$  отражено более темным цветом; красным показан галлий, зеленым – мышьяк.

Для детального изучения различий в макроскопических характеристиках ЛИ были получены модельные температурные зависимости скоростей испарения галлия  $V_{\text{des}}^{\text{Ga}}(T)$  и мышьяка  $V_{\text{des}}^{\text{As}}(T)$  для сингулярных и вицинальных поверхностей GaAs(111)А и (111)В [A2], показанные на рис.2. При  $T = T_c$  наблюдается изменение наклона зависимости  $V_{\text{des}}^{\text{Ga}}(T)$ . Излом обусловлен изменением механизма испарения галлия при  $T = T_c$ . При конгруэнтных отжиге испаряющийся галлий поставляется на поверхность атомными ступенями. Появление капель жидкого галлия при  $T > T_c$  инициирует дополнительный источник испаряющихся атомов галлия.

Показано, что скорости испарения  $V_{\text{des}}^{\text{Ga}}$  и  $V_{\text{des}}^{\text{As}}$  зависят от разориентации поверхности [A3]. Получено, что при отжиге вицинальных поверхностей

величины  $V_{\text{des}}^{\text{Ga}}$  и  $V_{\text{des}}^{\text{As}}$  пропорциональны плотности ступеней при конгруэнтном испарении. При неконгруэнтном испарении  $V_{\text{des}}^{\text{As}}$  слабо зависит от плотности ступеней, а  $V_{\text{des}}^{\text{Ga}}$  не зависит от плотности ступеней. Это объясняется уменьшением вклада ступеней в поставку адатомов галлия и мышьяка при формировании капель галлия на поверхности.

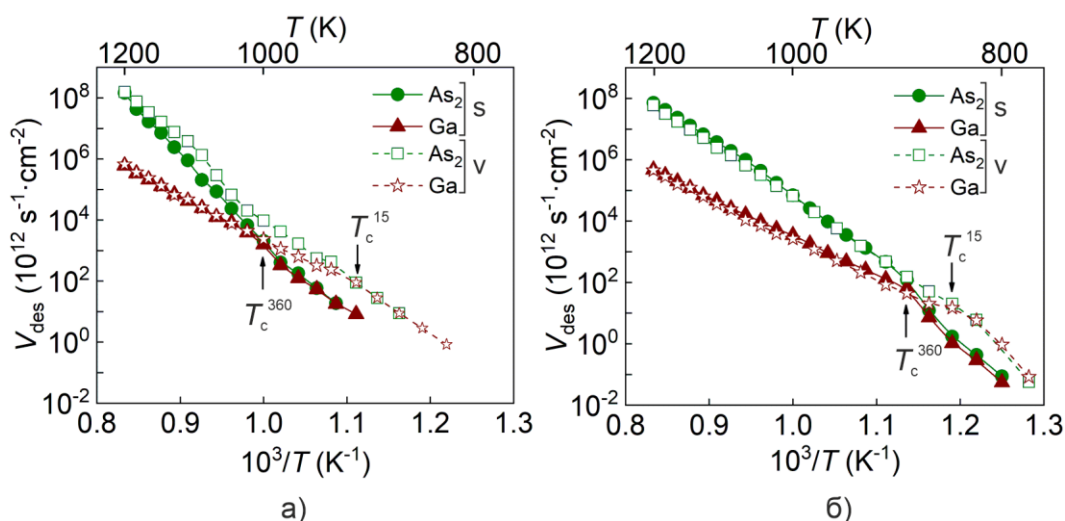


Рис.2. Температурная зависимость скоростей испарения галлия и мышьяка сингулярных «s» (закрашенные символы) и вицинальных «v» (не покрашенные символы) поверхностей GaAs(111)A (а) и (111)B (б).

Показано, что при увеличении плотности ступеней вицинальной поверхности значение  $T_c$  уменьшается [A4]. Зависимости  $T_c$  от разориентации и направления отклонения подложек от сингулярности сильнее выражены для поверхностей (111)A  $T_c^A$ , чем для (111)B  $T_c^B$  (рис.3). При увеличении ширины террас с 3 нм до 300 нм максимальное увеличение  $T_c^A$  составляет 200 К, а  $T_c^B$  – 60 К. Такая сильная зависимость  $T_c^A$  объясняется ролью ступеней вицинальных поверхностей (111)A как источников атомов Ga. Более слабая зависимость  $T_c^B$  от ширины террас обусловлена мультислойным испарением подложек (111)B, из-за которого основным источником атомов галлия на поверхность являются не ступени, а края вакансионных островков. Величина  $T_c$  меняется даже на подложках с одинаковой шириной террас, но разными направлениями отклонения. При изменении направления разориентации

меняется структура ступеней. Разница в величинах  $T_c^A$  на поверхностях с одинаковой разориентацией, но разными направлениями отклонения достигает 100 К. Наиболее низкие значения  $T_c$  получены на подложках с отклонением в направлении  $[2\bar{1}1]$ , поскольку на таких поверхностях две ступени из трех заканчиваются галлием и каждая третья мышьяком, который слабо связан с поверхностью. Концентрация галлия на такой поверхности с самого начала отжига выше, чем на подложках с другими направлениями отклонения, что приводит к формированию капель галлия при более низких температурах.

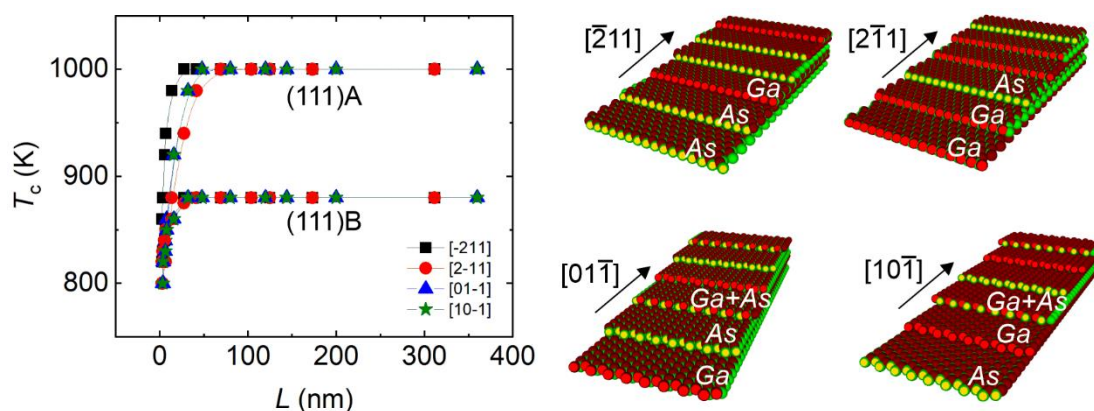


Рис.3. Зависимость температуры конгруэнтного испарения от ширины террас вицинальных поверхностей GaAs(111)A и (111)B. Справа – поверхности GaAs(111)A с разными направлениями разориентации. Галлий показан красным, мышьяк в объеме подложки – зеленым, мышьяк, декорирующий края ступеней – жёлтым.

Предложен механизм движения капель галлия в процессе ленгмюровского испарения GaAs [A5]. Причиной движения капель является стремление объема капли к достижению равновесной концентрации мышьяка при заданной температуре. Направление движения капель определяется анизотропией травления фасеток  $\{111\}A$  и  $\{111\}B$  на границе раздела капля-подложка. Получены зависимости пройденного каплей пути от времени отжига подложек GaAs(111)A и (111)B (рис.4). Показано, что латеральное движение капель на поверхности (111)A происходит с чередующимся заглублиением в подложку. Сечение фрагмента подложки (111)A на рис.4(A) соответствует моменту остановки и заглублиению капли в подложку, а рис.4(A')

– смещению капли в латеральном направлении. На поверхности (111)В движение капль галлия имеет «скользящий» характер, граница раздела капля-подложка остается гладкой независимо от температур отжига.

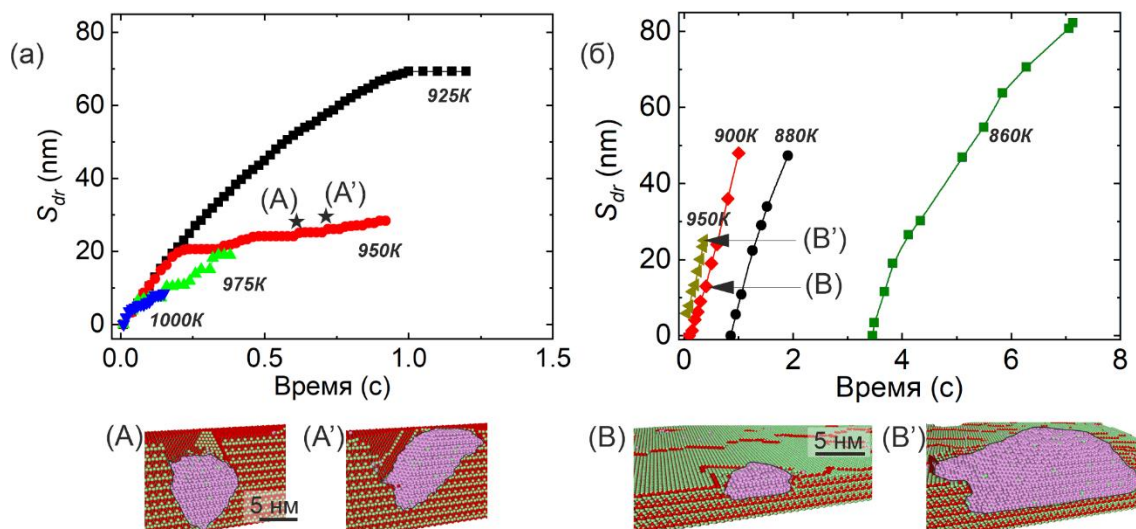


Рис.4 Зависимость пройденного каплей пути от времени отжига подложек GaAs(111)А (а) и (111)В (б) при разных температурах. Под графиками – боковые сечения фрагментов подложек после отжига: (111)А  $T = 950$  К и длительность  $t = 0.6$  с (А),  $t = 0.65$  с (А'), (111)В отжиг в течении  $t = 0.6$  с при  $T = 900$  К (В) и  $T = 950$  К (В'). Ga(s) – красный, Ga(l) – розовый, As – зеленый.

Получено, что капли галлия формируют локальные эшелоны ступеней в процессе отжига вицинальных поверхностей [A5]. Капли галлия – дополнительный источник атомов галлия на поверхность. Это приводит к увеличенному притоку галлия к краям террас вблизи капли. Галлий встраивается в ступени, замедляя испарение поверхности вокруг капли. Мышьяк, необходимый для роста террас, доставляется испаряющимися частями ступеней. В результате около капль расстояние между ступенями уменьшается, а на отдалении от капль это расстояние сохраняется, то есть эшелон ступеней имеет локальный характер. Локальный эшелон ступеней смещается вместе с каплей при её движении по поверхности. На рис.5 представлена кинетика изменения направления движения ступеней на поверхности GaAs(111)А с углом отклонения  $5.2^\circ$ . Белыми линиями на рис.5 выделены две ступени, расположенные выше и ниже капли на расстоянии  $v_1$  и



$w_i$ , соответственно. Видно, что расстояние от выше расположенной ступени до капли уменьшается со временем ( $v_1 > v_2$ ) и становится равным нулю ( $v_3 = 0$ ). А расстояние от ниже расположенной ступени до капли увеличивается в процессе отжига ( $w_1 < w_2 < w_3$ ). Уменьшение  $v_i$  и увеличение  $w_i$  происходит за счёт роста террас вблизи капли.

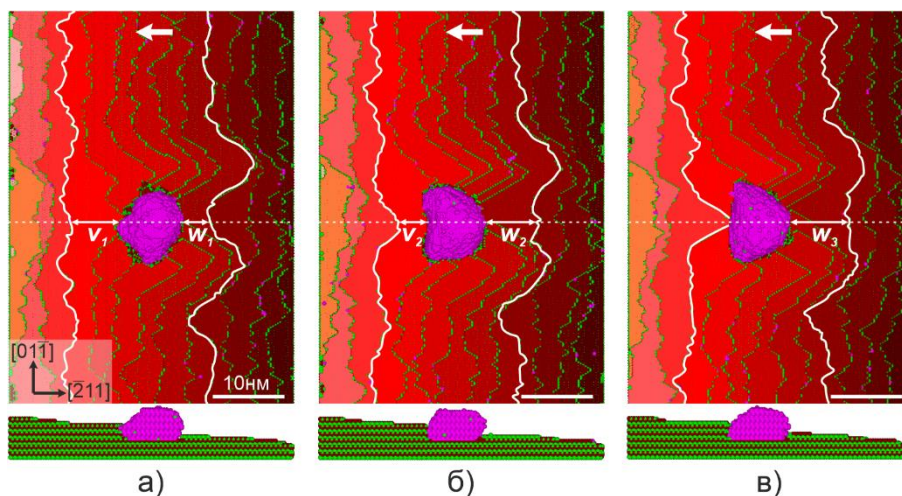


Рис.5. Виды сверху вицинальной поверхности GaAs(111)А с углом отклонения  $5.2^\circ$  после отжига в течение 5 с (а), 5.8 с (б), 6.2 с (в) при  $T = 840$  К. Стрелкой показано направление сублимации ступеней. Нижний ряд – боковое сечение подложки, соответствующее пунктирной линии на видах сверху. Ga(s) – красный, Ga(l) – розовый, As – зеленый.

**В четвертой главе** представлены результаты моделирования самокаталитического роста ННП GaAs. Модель роста ННП построена на основе результатов моделирования ЛИ GaAs с учетом дополнительных событий осаждения Ga и  $As_2$  и покрытием поверхностей подложек пленкой-маской. Рост ННП реализовывался по механизму пар-жидкость-кристалл с использованием капель галлия в качестве катализатора. Использовались подложки GaAs(111)А, (111)В и (001). Поверхность подложек покрывалась пленкой-маской, препятствующей зарождению центров роста GaAs на ней и способствующей диффузионному сбору мышьяка в каплю галлия. Зарождение ННП начинается в месте контакта капли галлия с подложкой в сквозном отверстии в пленке-маске. Таким образом, растущие ННП имеют непосредственный контакт с подложкой только в месте своего зарождения. На

сингулярных поверхностях сквозные отверстия в пленке создавались предварительно до формирования капель. При реализации роста ПНП на вицинальных подложках граница раздела капля-GaAs создавалась путем растворения пленки-маски каплей галлия.

Получено, что на начальной стадии роста НП под каплей формируется 3D кристалл GaAs [А6]. Изображения 3D кристаллов, сформированных на подложках (111)А, (111)В и (001) представлены на рис.6. Поверхность 3D кристалла GaAs содержит фasetки {111}В. Поскольку такие фasetки являются фронтом роста нанопроволок, то по их количеству можно определить варианты возможных направлений роста НП. Таким образом на поверхности (001) имеется два и на (111)А – три направления роста планарных НП, а на (111)В – четыре направления роста, три из которых планарные и одно – перпендикулярное подложке.

Выявлен диапазон температур, в котором наблюдался рост ПНП на поверхностях (111)А и (111)В [А7]. На подложках GaAs(111)А оптимальной температурой для стабильного роста ПНП GaAs при соотношении  $F_{As2}/F_{Ga} = 5$  оказалась  $T = 890 \pm 10$  К, а на подложках GaAs(111)В требовались более низкие температуры  $\sim 850$  К. С понижением температуры увеличивается поверхностная концентрация мышьяка, благодаря уменьшению скорости его испарения. Необходимость понижения температуры роста ПНП или увеличения притока мышьяка с поверхности (111)В в каплю связана с тем, что сама ориентация подложки создает конкуренцию между фронтами роста вертикальной и планарных НП. Таким образом, рост ПНП на поверхности (111)А более устойчив, по сравнению с (111)В.



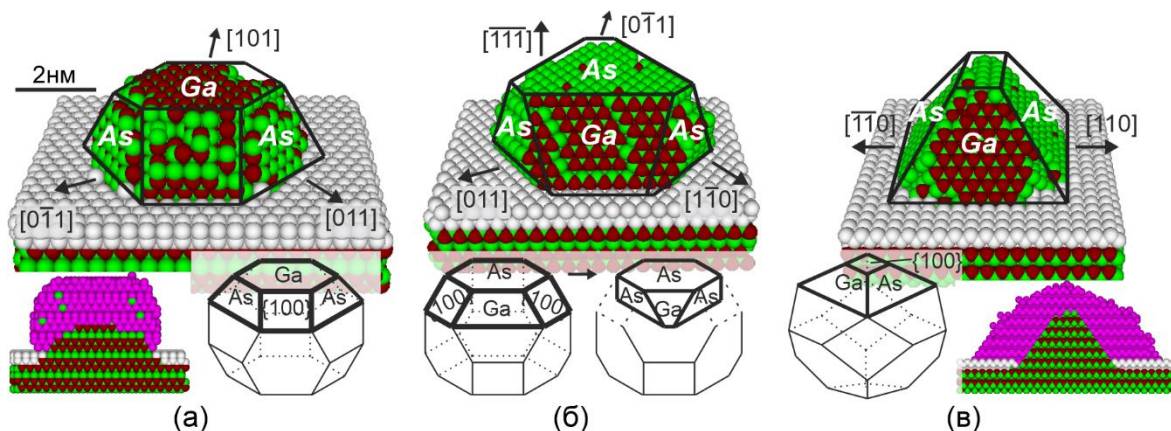


Рис.6. 3D виды модельных кристаллов GaAs, сформированных под каплями Ga на маскированных подложках GaAs (а) (111)А, (б) (111)В, (в) (001) после роста при  $T = 890$  К,  $F_{\text{Ga}} = 3$  МС/с,  $F_{\text{As}_2} = 15$  МС/с в течении 0.08 с. Для улучшения визуализации изображения капли галлия прозрачны. Снизу – схематичное изображение кристаллов и фрагменты бокового сечения кристаллов с каплями Ga. Ga(s) – красный, Ga(l) – розовый, As – зеленый,  $M_f$  – серый.

Выявлены зависимости морфологии НП GaAs от потоков Ga и  $\text{As}_2$  [A8], отраженные на диаграммах  $F_{\text{Ga}}-F_{\text{As}_2}$  (рис.7). На поверхности GaAs(111)А получено три возможных сценария формирования НП: непланарный рост, срыв с планарного на непланарный рост и стабильный планарный рост (рис.7(а)). На поверхности GaAs(111)В выявлены области вертикального и смешанного роста с одновременным формированием планарных и вертикальных НП (рис.7(б)). Границы между этими областями, выделенными на диаграмме пунктирной линией, не строгие, поскольку в процессе роста НП велика роль флуктуации, особенно на начальных стадиях формирования кристалла. Показано, что срыв роста ПНП GaAs на поверхностях (111)А происходит при неполном зарастании слоев на фронте роста НП. Рост вертикальных НП на (111)В или наклонных НП на (111)А объясняется недостаточным диффузионным сбором мышьяка с поверхности в каплю. Для подложек GaAs(111)А выявлены области потоков галлия и мышьяка, обеспечивающие стабильный рост ПНП GaAs. Как видно из рис.7(а) при  $F_{\text{Ga}} \sim 3$  МС/с стабильный рост ПНП наблюдается при соотношении  $F_{\text{Ga}}:F_{\text{As}_2}$  от 1:3 до 1:6. В таких ростовых условиях оказывается достаточно галлия для

увеличения объема капли и создания контакта капли с пленкой-маской; количество поступающего в каплю мышьяка с поверхности подложки для формирования завершенных бислоев GaAs является оптимальным.

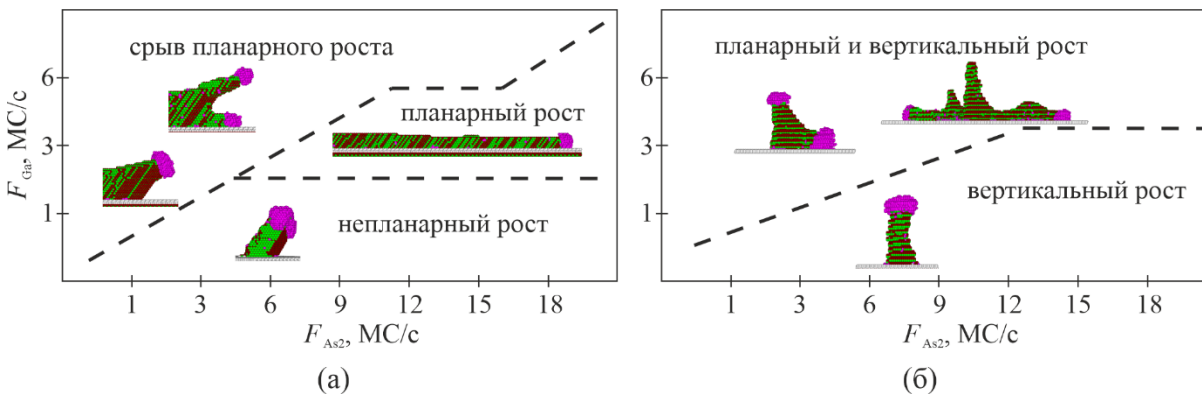


Рис.7. Диаграмма  $F_{\text{Ga}} - F_{\text{As}_2}$ , отражающая зависимость морфологии нанопроволок GaAs от скоростей поступления Ga и  $\text{As}_2$  на поверхностях (111)А (а) и (111)В (б);  $T = 890$  К.

У получаемых планарных нанопроволок в процессе роста происходит поглощение капель галлия, в результате чего наблюдается утонение ПНП. Для решения этой проблемы рассматривалось влияние свойств пленки-маски на морфологию кристаллов, в частности, влияние коэффициента прилипания  $\text{As}_2$  к поверхности [A9]. Изменение коэффициента прилипания мышьяка к пленке-маске реализовано как изменение энергии десорбции  $\text{As}_2$  с поверхности пленки-маски. На рис.8 показаны подложки GaAs(111)А с разными энергиями десорбции  $\text{As}_2$  с поверхности пленки-маски. При  $E_{\text{des}}(\text{As}_2) = 1.4$  эВ количество мышьяка, попадающего в каплю галлия за счет диффузионного сбора, оказывается достаточно для мгновенной кристаллизации капли в GaAs. Уменьшение порога на десорбцию мышьяка до  $E_{\text{des}}(\text{As}_2) = 0.4$  эВ приводит к непродолжительному росту планарных НП, в процессе которого происходит срыв на наклонный рост. Уменьшение энергии десорбции или увеличение вероятности испарения мышьяка приводит к уменьшению его поверхностной концентрации. В результате мышьяка на поверхности не так много, чтобы мгновенно закристаллизовать каплю и недостаточно, чтобы организовать стабильный рост ПНП. Промежуточная величина  $E_{\text{des}}(\text{As}_2) = 0.9$  эВ

обеспечивает устойчивый рост планарных нанопроволок на поверхностях GaAs(111)A.

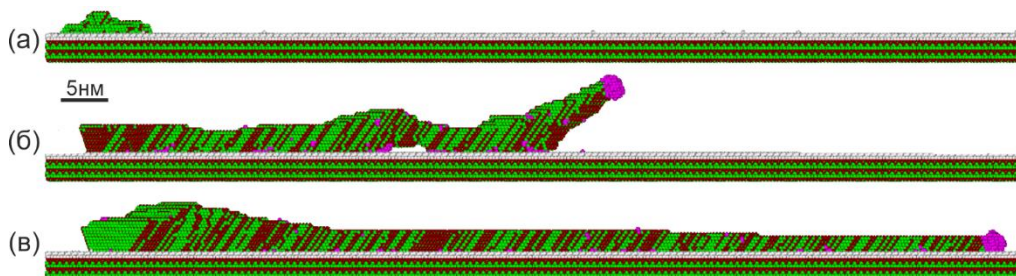


Рис.8. Вид сбоку модельных подложек GaAs(111)A в зависимости от энергии сублимации  $As_2$ : а)  $E_{des}(As_2) = 1.4$  эВ,  $t = 0.005$  с; б)  $E_{des}(As_2) = 0.4$  эВ,  $t = 0.5$  с; в)  $E_{des}(As_2) = 0.9$  эВ,  $t = 0.5$  с.  $T = 890$  К,  $F_{Ga} = 3$  МС/с,  $F_{As_2} = 15$  МС/с. Ga(s) – красный, Ga(l) – розовый, As – зеленый,  $M_f$  – серый.

Получено, что ступени вицинальной поверхности позволяют выделить направление роста планарных НП, благодаря взаимному расположению ступени и 3D кристалла GaAs под каплей галлия [A10]. Для формирования планарных нанопроволок GaAs, растущих перпендикулярно ступеням на поверхности GaAs(111)A, предпочтительным направлением отклонения от сингулярности является  $[\bar{2}11]$  (рис.9).

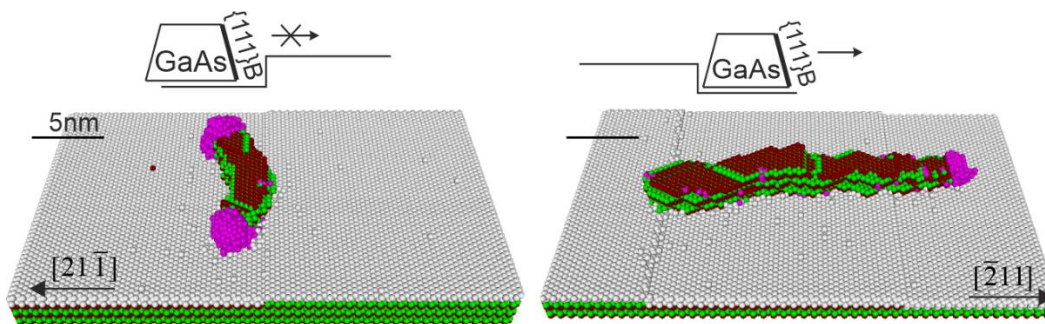


Рис.9. Фрагменты модельных подложек GaAs(111)A с углом отклонения  $1^\circ$  в направлениях  $[21\bar{1}]$  и  $[\bar{2}11]$  после осаждения галлия и мышьяка в течении 0.05 с и схематичное расположение 3D кристаллов GaAs относительно ступени. Ga(s) – красный, Ga(l) – розовый, As – зеленый,  $M_f$  – серый.

### В заключении сформулированы основные результаты работы:

- Установлены модельные зависимости скорости испарения GaAs от времени отжига, температуры, ориентации и разориентации подложки. Обнаружено, что механизм испарения галлия меняется при появлении капель галлия.

- Определены факторы, влияющие на величину температуры конгруэнтного испарения GaAs – разориентация поверхности и направление отклонения подложек, проявление которых сильнее выражается на подложках (111)A, чем на (111)B из-за различий в развитии рельефа этих поверхностей при испарении: мультислойного на (111)B и послойного на (111)A.
- Предложен механизм движения капель галлия при ленгмюровском испарении GaAs. Причиной движения капель является стремление к достижению равновесной концентрации мышьяка в объеме капель галлия при заданной температуре отжига и анизотропия травления фасеток  $\{111\}A$  и  $\{111\}B$  на границе раздела капля-подложка. Показано, что капли галлия формируют локальные эшелоны ступеней.
- Установлено, что на начальных стадиях роста под каплей галлия формируется 3D кристалл GaAs, задающий направление роста нанопроволок. На поверхности (001) существует два и на (111)A – три направления роста планарных НП, а на поверхности (111)B – четыре направления роста, три из которых планарные и одно – перпендикулярное подложке. Обнаружено, что рост планарных нанопроволок на поверхности (111)A более устойчив, по сравнению с (111)B.
- Выявлен диапазон температур и потоков Ga и As<sub>2</sub> обеспечивающих рост планарных нанопроволок на поверхностях GaAs(111)A. Получено, что для формирования планарных проволок необходим приток мышьяка с маскированной поверхности подложки в каплю.
- Предложены варианты однонаправленного роста планарных нанопроволок. Установлено, что на вицинальной поверхности (111)A можно реализовать рост планарных нанопроволок перпендикулярных ступеням при отклонении поверхности в направлении  $[\bar{2}11]$ .

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

- [A1] A. A. Spirina, N. L. Shwartz, Time evolution of GaAs(111) surface morphology and desorption rate during Langmuir evaporation: Monte Carlo simulation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2021. – Vol. 134. – PP. 106025.
- [A2] A. A. Spirina, V. L. Alperovich, N. L. Shwartz, Langmuir evaporation of GaAs(111)A and GaAs(111)B: Monte Carlo simulation, *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 540 (1). – PP. 148281.
- [A3] A. A. Spirina, N. L. Shwartz, Influence of GaAs substrate misorientation on gallium and arsenic evaporation rates, *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2021. – Vol. 1851 (1). – PP. 12001.
- [A4] A. A. Spirina, A. G. Nastovjak, N. L. Shwartz, Influence of GaAs substrates properties on the congruent evaporation temperature, *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2018. – Vol. 993 (1). – PP. 12011.
- [A5] A. A. Spirina, N. L. Shwartz, Metal droplet formation and motion during the III-V semiconductor evaporation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2019. – Vol. 100. – PP. 319.
- [A6] A. A. Spirina, I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz, Initial stages of planar GaAs nanowire growth – Monte Carlo simulation, *Semicond.* – 2019. – Vol. 53 (16). – PP. 81.
- [A7] А. А. Спирина, Н. Л. Шварц, Влияние температуры на морфологию планарных нанопроволок GaAs (моделирование), *ФТП* – 2020. – Т. 54 (2). – СС. 156.
- [A8] A. A. Spirina, N. L. Shwartz, Influence of gallium and arsenic deposition rates on the GaAs planar nanowire morphology, *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2020. – Vol. 1482. – PP. 12007.
- [A9] A. A. Spirina, N. L. Shwartz Simulation of Planar Nanowire Growth Based on AIII BV Semiconductors // 20th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM) – IEEE. – 2019. – PP. 36.
- [A10] A. A. Spirina, N.L. Shwartz, GaAs Planar Nanowire Growth on Vicinal GaAs(111)A Substrates // IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM) – IEEE. – 2021.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Dubrovskii, V. G. Gibbs-Thomson and diffusion-induced contributions to the growth rate of Si, InP, and GaAs nanowires / 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.* – 2009. – Vol. 79. – PP. 205316.
- [2] Bouravleuv A. Ferromagnetic (Ga,Mn)As nanowires grown by Mn-assisted molecular beam epitaxy / A. Bouravleuv, G. Cirlin, V. Sapega, P. Werner, A. Savin, H. Lipsanen // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – PP. 144303.
- [3] Fortuna S. A. Planar GaAs Nanowires on GaAs(100) Substrates: Self-Aligned, Nearly Twin-Defect Free, and Transfer-Printable / S. A. Fortuna, J. Wen, I. S. Chun, X. Li // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – PP. 4421.
- [4] Zhang C. Planar GaAs Nanowire Tri-Gate MOSFETs by Vapor-Liquid-Solid Growth Solid State Electronics / C. Zhang, X. Li // *Solid State Electron.* – 2014. – Vol. 93. – PP. 40.
- [5] Aseev P. Selectivity Map for Molecular Beam Epitaxy of Advanced III–V Quantum Nanowire Networks / P. Aseev, A. Fursina, F. Boekhout, F. Krizek, J. E. Sestoft, F. Borsoi, S. Heedt, G. Wang, L. Binci, S. Martí-Sánchez, T. Swoboda, R. Koops, E. Uccelli, J. Arbiol, P. Krogstrup, L. P. Kouwenhoven. P. Caroff // *Nano Lett.* – 2019. – Vol. 19. – PP. 218.
- [6] Breuer S. Suitability of Au- and Self-Assisted GaAs Nanowires for Optoelectronic Applications / S. Breuer, C. Pfuller, T. Flissikowski, O. Brandt, H. T. Grahn, L. Geelhaar, H. Riechert // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – PP. 1276.
- [7] Bastiman F. Growth map for Ga-assisted growth of GaAs nanowires on Si(111) substrates by molecular beam epitaxy / F. Bastiman, H. Küpers, C. Somaschini, L. Geelhaar // *Nanotech.* – 2016. – Vol. 27. – PP. 095601.
- [8] Goldshtein B. Langmuir evaporation from the (100), (111A) and (111B) faces of GaAs / B. Goldshtein, D.J. Stozak, V.S. Ban // *Surf. Sci.* – 1976. – Vol. 57. – PP. 733.
- [9] Tmar M. Critical analysis and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the III-V compounds / M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, G. Armand // *J. Cryst. Growth.* – 1984. – Vol. 69. – PP. 421.
- [10] Kanjanachuchai S. Self-Running Ga Droplets on GaAs (111)A and (111)B Surfaces / S. Kanjanachuchai, C. Euaruksakul // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – Vol. 5. – PP. 7709.
- [11] Tersoff J. Decomposition Controlled by Surface Morphology during Langmuir Evaporation of GaAs / J. Tersoff, D.E. Jesson, W.X. Tang // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105. – PP. 035702.
- [12] Tersoff J. Running Droplets of Gallium from Evaporation of Gallium Arsenide / J. Tersoff, D.E. Jesson, W.X. Tang // *Science.* – 2009. – Vol. 324. – PP. 236.
- [13] Hilner E. Ordering of the nanoscale step morphology as a mechanism for droplet self-propulsion / E. Hilner, A.A. Zakharov, K. Schulte, P. Kratzer, J.N. Andersen, E. Lundgren, A. Mikkelsen // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – PP. 2710.
- [14] Hannikainen K. Surface Phase Metastability during Langmuir Evaporation / K. Hannikainen, D. Gomez, J. Pereiro, Y.R. Niu, D.E. Jesson // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – Vol. 123. – PP. 186102.
- [15] Dowdy R. S. Relationship between planar GaAs nanowire growth direction and substrate orientation / R. S. Dowdy, D. A. Walko, X. Li // *Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 24. – PP. 035304.
- [16] Карпов А. Н. Решеточная модель Монте-Карло для изучения процессов формирования наноструктур / А. Н. Карпов, А. В. Зверев, А. Г. Настовьяк, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц // *Вычисл. методы и программиров.* – 2014. – Т. 15. – СС. 388.