

УДК 519.676, 519.245, 539.2

Стохастическая модель роста нановискеров методом молекулярно-лучевой эпитаксии*

К.К. Сабельфельд, Е.Г. Каблукова

Институт вычислительной математики и математической геофизики Сибирского отделения Российской академии наук, просп. Акад. М.А. Лаврентьева, 6, Новосибирск, 630090

E-mails: karl@osmf.sccc.ru (Сабельфельд К.К.), kablukovae@sscc.ru (Каблукова Е.Г.)

Сабельфельд К.К., Каблукова Е.Г. Стохастическая модель роста нановискеров методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Сиб. журн. вычисл. математики / РАН. Сиб. отд-ние. — Новосибирск, 2017. — Т. 20, № 2. — С. 181–199.

В работе предложена стохастическая модель роста нановискеров, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на основе вероятностных механизмов поверхностной диффузии, взаимного затенения, перерассеяния адатомов и вероятности выживания. На основе данной модели построен алгоритм прямого моделирования, позволивший численно исследовать кинетику роста нановискеров с начальное распределения высот от десятков нанометров до высот порядка нескольких тысяч нанометров, при этом временной диапазон соответствует экспериментальному выращиванию нановискеров вплоть до 3–4 часов. В данной работе нами сформулировано утверждение, получившее подтверждение в расчетах: при определенных условиях, вполне реализуемых в реальных экспериментах, распределение по высотам сужается, т.е. в ансамбле нановискеров высоты со временем все более выравниваются. Для этого необходимо, чтобы начальное распределение по радиусам было узким, а плотность заполнения была не очень высокой.

DOI: 10.15372/SJNM20170206

Ключевые слова: нановискеры, адатомы, диффузия по поверхности, вероятность выживания, многократное рассеяние, устойчивое распределение по высотам.

Sabelfeld K.K., Kablukova E.G. A stochastic model of the nanowires growth by molecular beam epitaxy // Siberian J. Num. Math. / Sib. Branch of Russ. Acad. of Sci.—Novosibirsk, 2017. — Vol. 20, № 2. — P. 181–199.

In this paper a stochastic model of the nanowire growth by molecular beam epitaxy based on probability mechanisms of surface diffusion, mutual shading, adatoms rescattering and survival probability is proposed. A direct simulation algorithm based on this model is implemented, and a comprehensive study of the growth kinetics of a family of nanowires initially distributed at a height of about tens of nanometers to heights of about several thousands of nanometers is carried out. The time range corresponds to growing nanowires experimentally for up to 3–4 hours. In this paper we formulate a statement, which is numerically confirmed: under certain conditions, which can be implemented in real experiments, the nanowires height distribution becomes narrower with time, i.e. in the nanowires ensemble their heights are aligned in the course of time. For this to happen, it is necessary that the initial radius distribution of nanowires be narrow and the density of the nanowires on a substrate be not very high.

Keywords: *nanowires, adatoms, surface diffusion, survival probability, multiple scattering, self-preserved height distribution.*

1. Введение

Современная технология выращивания нановискеров или нанопроволоки (nanowires) [7] методами лучевой эпитаксии привлекает в настоящее время все большее внимание в связи с применениями в электронике и оптоэлектронике [1]. Существует два

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-11-0083).

основных способа выращивания нановискеров. Первый способ известен как метод химического осаждения из газовой фазы. В данной работе мы исследуем второй подход, где процесс формирования нановискеров осуществляется методом молекулярно-лучевой эпитаксии [6]. Литература по данной тематике чрезвычайно обширна, она в основном посвящена экспериментальным работам. В работе [2] нами был предложен механизм устойчивого формирования нановискера заданного радиуса, который получил экспериментальное подтверждение. Различные диффузионные механизмы описаны в серии работ В.Г. Дубровского с соавторами (см., например, [4]). Что касается стохастического моделирования роста нановискеров в рамках метода пар–жидкость–кристалл, упомянем работу [5], где проведено исследование роста кремниевых нановискеров на поверхности Si(111), активированной золотом.

В настоящей работе предложена стохастическая модель роста нановискеров методом молекулярно-лучевой эпитаксии на основе вероятностных механизмов поверхностной диффузии, взаимного затенения, перераспределения адатомов и вероятности выживания. В работе не рассматриваются вопросы нуклеации островков на подложке. Фаза перехода роста островков от трехмерного к одномерному требует отдельного изучения, в частности она исследовалась в нашей работе [2]. Как показано в [2], при определенном соотношении концентраций атомов галлия и азота, островки, достигая своего критического диаметра, прекращают радиальный рост, и далее продолжается лишь вертикальный рост. Появление новых островков продолжается определенное время, пока нановискеры еще малы. С определенного момента, когда нановискеры вырастают до нескольких десятков нанометров, адатомы уже не могут достигать подложки, поскольку все они уходят на дальнейший рост нановискеров. С этого момента (обычно это происходит через 30 мин после начала процесса эпитаксии) уже устанавливается определенное распределение нановискеров по диаметрам и высотам, которые мы и берем в качестве начального распределения для нашей модели роста. Отметим, что плотность числа нановискеров на подложке может уменьшаться (хотя и не сильно) со временем в силу коалесценции нановискеров. Это требует модификации нашей модели, что планируется сделать в будущем, на основе анализа коалесценции в реальных экспериментах. Коалесценция нанопроволок исследовалась нами в работе [3].

2. Полуэмпирическая модель роста нановискеров

Вначале опишем полуэмпирическую модель роста нановискеров, предложенную нами ранее в работе [7]. Отдельный нановискер рассматривается как прямой круговой цилиндр фиксированного радиуса с основанием на подложке. Модель строилась для описания результатов экспериментов по выращиванию нановискеров из нитрида галлия (GaN) при температуре 800°C . Потоки атомов галлия и азота были подобраны так, что в реакторе всегда имеется азотонасыщенная среда, и рост определяется регулируемым потоком галлия. В начальный момент времени на подложке формируется распределение нановискеров следующим образом. Цилиндры случайно равномерно распределены на подложке. Плотность заполнения подложки задана. Радиусы и высоты цилиндров случайны и имеют заданное логнормальное распределение. Начальная конфигурация может браться из реального эксперимента, как это было сделано в [7]. Характерное время, за которое формируется начальное распределение нановискеров в экспериментах [7], — 30 мин. Это время выбрано в качестве начального при дальнейшем моделировании роста.

Пусть $h(t)$ есть высота нановискера в момент времени t , а r — его радиус. Прежде чем выписать уравнение роста нановискера, предложенное нами в [7], введем некоторые обозначения и опишем процессы, формирующие вклады в рост нановискеров.

Обозначим через F интенсивность падающего потока атомов галлия, измеряемую в единицах скорости роста толщины плоского монослоя. Вначале остановимся на затенении данного вискера группой вискеро́в, находящихся в некоторой его окрестности. Дадим определение функции $f(h)$, описывающей эффект затенения. Если один из случайно выбранных соседей данного нановискера имеет высоту η и находится на расстоянии l , то верхняя поверхность нановискера достижима для прямого потока атомов, если только $h > \eta - l \operatorname{ctg} \theta$. Здесь θ — угол между нормалью к подложке и направлением на источник. Следовательно, вклад, связанный с затенением, имеет вид $f(h) = \Theta(h - \eta + l \operatorname{ctg} \theta)$, где $\Theta(x)$ — функция Хевисайда. Для простоты вероятность отражения в этом случае берется равной нулю.

Следующий вклад в рост нановискера определяется за счет диффузионного потока атомов по поверхности данного нановискера. Обозначим длину диффузии $\Lambda = \sqrt{D\tau}$, где τ — среднее время жизни на поверхности до момента десорбции, D — коэффициент диффузии.

Диффузионный поток можно записать в виде $FPZ_d \operatorname{tg} \theta$, где $P = 2\pi r$ — периметр сечения нановискера. Произведение $F \operatorname{tg} \theta$ есть поток на боковую поверхность нановискера, поскольку поток F определен для горизонтального слоя. Длина Z_d определяется следующим образом. Если длина нановискера настолько больше длины соседнего нановискера, что выполняется неравенство $h > \eta + \Lambda - l \operatorname{ctg} \theta$, то часть боковой поверхности длины Λ доступна для прямого потока атомов, и мы полагаем $Z_d = \Lambda$. Если длина меньше этой границы, но при этом $h > \eta - l \operatorname{ctg} \theta$, то доступная для потока боковая сторона имеет меньшую длину, равную $Z_d = h - \eta + l \operatorname{ctg} \theta$. Наконец, если $h < \eta - l \operatorname{ctg} \theta$, то боковая поверхность рассматриваемого нановискера находится полностью в тени ($Z_d = 0$). Кратко записать перечисленные условия можно в виде $Z_d(h) = \min(\Lambda, \max(h - \eta + l \operatorname{ctg} \theta, 0))$.

Далее, диффундируя по боковой поверхности нановискера, атомы могут после десорбции перерасеяться на боковую или верхнюю часть одного из соседних нановискеров. Общий поток перерасеянных атомов на высоте z будет пропорционален периметру $p(z)$ всех тех нановискеров, от которых возможен прямой вклад в верхнюю часть нановискеров длиной Λ , удовлетворяющих условиям $\eta - l \operatorname{ctg} \theta < z < h - \Lambda$. Вклад перерасеянных атомов в рост нановискеров на уровне $z = h$ пропорционален $F\Lambda p(h)$.

Таким образом, стохастическое уравнение роста для ансамбля нановискеров запишется в виде

$$\frac{dh}{dt} = F \left[f(h) + \frac{2Z_d(h) \operatorname{tg} \theta}{r} \right] + \beta F \frac{\Lambda p(h)}{r^2}. \quad (2.1)$$

Здесь поправочная константа β учитывает геометрические особенности сечений нановискеров. Стохастичность ансамбля здесь определяется тем, что начальные позиции нановискеров, их диаметр и высоты являются случайными величинами. Ансамбль решений позволяет вычислить все необходимые статистические характеристики, такие как распределение нановискеров по высотам, кинетику роста средней высоты и любые другие. Отметим, что функция $p(h)$ была оценена в [7] лишь из эвристических соображений. Однако эта функция может быть построена на основе прямого моделирования процесса перерасеяний атомов между нановискерами.

Далее мы описываем детали моделирования и вычисления частот столкновений атомов с боковыми поверхностями нановискеров, которые с точностью до множителя определяют функцию $p(h)$. Рассматривается ансамбль нановискеров фиксированной высоты $h = 50$ нм и радиуса $r = 1$ нм, на который направлен поток из M атомов. Попадая на боковую поверхность нановискера, атомы диффузно отражаются от нее по закону Ламберта. Формулы моделирования угла рассеяния представлены ниже (см. п. 3.2). Атомы,

попавшие на подложку и верхнее основание нанопроволоки, поглощаются. Весь моделируемый объем высоты h разбивается на непересекающиеся слои $\Delta_i z$, $i = \overline{1, K}$. Определяются частоты столкновений $q(z_i) = n(z_i)/M$, равные отношению числа столкновений атомов $n(z_i)$ с боковой поверхностью всех нановискеров в каждом из слоев $\Delta_i z$, $i = \overline{1, K}$, к общему числу атомов M . На рисунке 1 представлены результаты моделирования при отсутствии поглощения на боковой поверхности нановискеров. На рис. 1 а) плотность заполнения подложки равна $\Delta S = 0.5$, меняется начальное направление падения атомов; на рис. 1 б) при постоянном угле $\theta = 45^\circ$ изменяется плотность заполнения подложки нановискерами. Видно, что распределение частоты столкновений $q(z)$ зависит от угла падения атомов: для $\theta < 45^\circ$ $q(z)$ имеет максимум, расположенный ближе к вершине нановискеров, и с некоторого уровня почти линейно уменьшается при уменьшении расстояния до подложки. При увеличении плотности заполнения подложки возрастает значение максимума числа перерассеяний; кроме того, этот максимум смещается в сторону больших высот. Видно, что скорость снижения $q(z)$ при приближении к основанию нановискеров практически постоянна, и она тем выше, чем больше плотность ΔS .

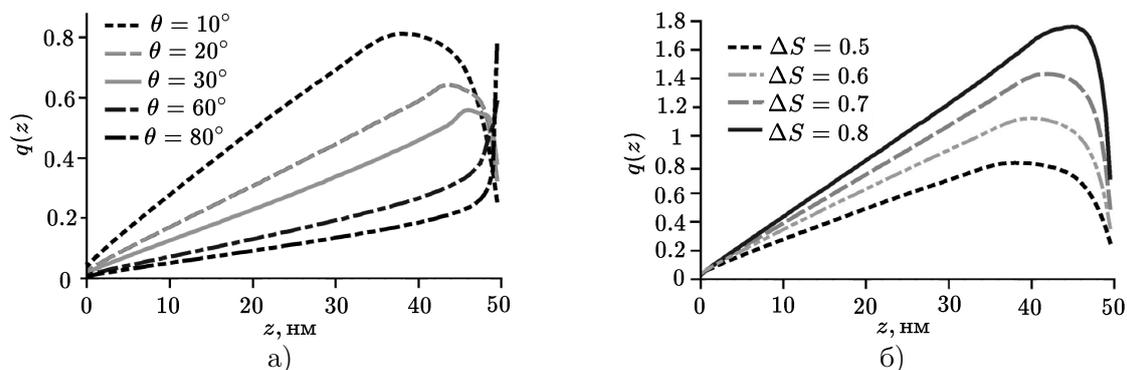


Рис. 1. Зависимость частоты столкновений атомов с нановискерами от высоты над подложкой при отсутствии поглощения на боковой поверхности: а) для различных начальных углов θ плотность заполнения подложки равна $\Delta S = 0.5$; б) $\Delta S = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ для $\theta = 10^\circ$

Если на боковой поверхности нанопроволоки атомы поглощаются с некоторой вероятностью, что в реальности и имеет место, то уменьшение числа столкновений с уменьшением высоты приближенно подчиняется экспоненциальному закону, например, как представлено на рис. 2, где вероятность поглощения равна 0.1. На оси ординат здесь используется логарифмический масштаб. Таким образом, прямое моделирование подтверждает правильность выбранной структуры функции $p(h)$ в модели (2.1).

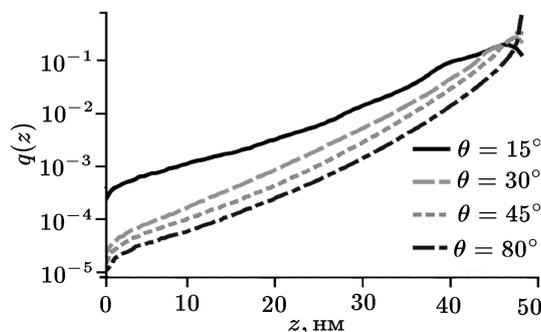


Рис. 2. То же, что и на рис. 1 а), но при ненулевой вероятности поглощения атомов на боковой поверхности, равной 0.1

3. Описание модели и алгоритм прямого моделирования

В работе [7] нам удалось обнаружить следующее замечательное свойство решений данной системы уравнений: с течением времени устанавливается самосохраняющееся распределение по высотам, имеющее два пика. Первый пик для небольших высот, порядка $100 \div 200$ нанометров, второй пик находится на правом конце (большие высоты) и движется с течением времени в сторону еще больших высот, при этом ширина второго пика практически не меняется. Такое поведение эволюции распределения по высотам можно видеть на рис. 11 (см. пункт 4). Отметим, что первый пик остается неподвижным, отражая факт того, что часть небольших нановискеров, оказавшаяся в тени, с ростом основной группы нановискеров еще более затеняется. К тому же диффузионный поток на боковые поверхности нановискеров, почти экспоненциально спадающий с уменьшением высоты, уже практически не достигает низких высот, что также снижает вклад в рост малых нановискеров за счет перерассеяния. Однако данное свойство не всегда имеет место. При определенных условиях наступает уширение распределения по высотам нановискеров. Подробный анализ влияния параметров на характер роста представлен ниже. В модели прямого моделирования, представленной в настоящей статье, это свойство самосохранения распределения по высотам подтвердилось. Более того, при определенных условиях нановискеры, первоначально имеющие разброс по высотам, в процессе роста выравниваются по высоте. Мы исследуем и другие зависимости режимов роста нановискеров от многочисленных параметров, таких как плотность нановискеров на подложке, длина диффузии, начальное распределение по высотам и диаметрам, угол падения входящего потока атомов.

3.1. Описание модели роста нановискеров

Как сформулировано выше, модель нановискера выбрана в виде прямого кругового цилиндра с заданными радиусом основания r и начальной высотой $h(0)$. Плотности распределения радиусов и начальных высот цилиндров подчиняются логнормальному закону распределения с параметрами E_x и σ_x :

$$p_x(x) = \frac{1}{x\sigma_x\sqrt{2\pi}} e^{-(\ln x - E_x)^2 / 2\sigma_x^2}, \quad (3.1)$$

где x означает или радиус основания r , или начальную высоту нановискера $h(0)$. Предполагаем, что на подложке расположено N нановискеров. Кроме того, задана длина диффузии атомов на боковой поверхности нановискера $\Lambda = \sqrt{D\tau}$, т. е. среднее расстояние, на которое перемещается атом за среднее время своей диффузии τ до его десорбции с поверхности и дальнейшего перерассеяния на соседних нановискерах. Заданы угол между нормалью к подложке и направлением на источник атомов θ , плотность заполнения подложки ΔS .

Для уменьшения числа параметров примем, что среднее время жизни атома на поверхности нановискера равно $\tau = 1$, тогда интенсивность десорбции определяется константой $\lambda = 1/\Lambda$.

Диффузия атомов по поверхности нановискера моделируется следующим образом. Вдоль оси цилиндра моделируется одномерная диффузия, затем выбирается полярный угол, который в силу осевой симметрии равномерно распределен на $[0, 2\pi]$. Одномерную диффузию вдоль цилиндра мы моделируем на основе вероятностной модели, предложенной в [8], где вычислены вероятности перехода на концы отрезка, с учетом вероятности

десорбции. Таким образом, нам не приходится моделировать траектории диффундирующего атома на поверхности малыми шагами, а сразу моделируются события: выхода атома на верхнюю поверхность цилиндра, выхода на основание цилиндра или десорбции атома. Это кардинально повышает эффективность алгоритма моделирования.

В качестве подложки выбран правильный шестиугольник, на котором случайным образом, в соответствии с равномерным распределением, расположены основания нановискеров. На боковых границах подложки заданы периодические условия. Предполагается, что подложка непрерывно вращается. Временной интервал выбран пропорциональным поступающему потоку атомов на единицу площади подложки.

3.2. Алгоритм моделирования роста нановискеров

1. Выбор начальной точки $r_0 = (x_0, y_0, z_0)$ траектории движения атома. Горизонтальные координаты точки (x_0, y_0) равномерно распределены по площади подложки. Начальная высота атома $z_0 = \max_{i=1, N} h_i(t)$ совпадает с максимальной высотой нановискеров в данный момент времени.
2. Выбор начального направления движения атома $\omega_0 = (a_0, b_0, c_0)$ осуществляется по формулам:

$$a_0 = \cos \varphi \sin \theta, \quad b_0 = \sin \varphi \sin \theta, \quad c_0 = \cos \theta,$$

где случайный угол φ равномерно распределен в промежутке $[0, 2\pi]$ вследствие равномерного вращения подложки.

3. Определение номеров цилиндров, с которыми возможно взаимодействие атома при его прямолинейном движении из точки r_0 в направлении ω_0 . В плоскости (x, y) определяются расстояния l_i от прямой l , заданной уравнением $\frac{x-x_0}{a} = \frac{y-y_0}{b}$, до центра (x_i, y_i) каждого из цилиндров, $i = 1, \dots, N$. Массив C формируется из номеров цилиндров, для которых $l_i < r_i$, где r_i — радиус i -го цилиндра. Элементы массива C упорядочиваются по возрастанию расстояния от точки (x_0, y_0) до точки пересечения прямой l с цилиндром. Рассматривается первый цилиндр $k = 1$ из массива C .
4. Проверка, произошло ли пересечение траектории атома с k -м цилиндром из массива C . Пусть его номер равен i . Возможны следующие варианты пересечения траектории атома и цилиндра:
 - а) точка пересечения лежит на верхнем основании цилиндра. В этом случае атом адсорбируется и дает соответствующий вклад в увеличение высоты цилиндра. Высота цилиндра возрастает на величину, обратно пропорциональную квадрату радиуса основания нановискера с учетом объема атома.
 - б) точка пересечения лежит на боковой поверхности цилиндра i высотой $h_i(t)$ на высоте z от основания нановискера. По формулам из [8] моделируется диффузия по поверхности нановискера: с вероятностью

$$p_{\text{up}} = \frac{\text{sh}(\lambda z)}{\text{sh}(\lambda h_i(t))}, \quad \lambda = \frac{1}{\Lambda},$$

атом переходит на верхнее основание нановискера и вносит вклад в его рост; с вероятностью

$$p_{\text{down}} = \frac{\text{sh}(\lambda(h_i(t) - z))}{\text{sh}(\lambda h_i(t))}$$

атом перемещается на нижнее основание цилиндра и не увеличивает его высоту. Для уменьшения трудоемкости алгоритма в случае, когда расстояние от

точки пересечения до верхнего либо нижнего основания больше длины диффузии, считаем, не вычисляя малые вероятности p_{up} и p_{down} , что происходит диффузное отражение атома от боковой поверхности нановискера по закону Ламберта. В этом случае, согласно модели, горизонтальные координаты точки отражения (x_s, y_s) не зависят от координат точки столкновения атома с нановискером и определяются по формулам:

$$x_s = x_i + r_i \cos \varphi_i, \quad y_s = y_i + r_i \sin \varphi_i,$$

где угол φ_i равномерно распределен на отрезке $[0, 2\pi]$. Координата $z_s = z(t)$ не меняется.

Новое направление движения атома моделируется по формулам:

$$a_s = a' \cos \omega - b' \sin \omega; \quad b_s = a' \sin \omega + b' \cos \omega; \quad c_s = c', \quad (3.2)$$

где (a', b', c') — направление движения атома после отражения во вспомогательной системе координат (x', y', z') с началом в точке (x_s, y_s, z_s) , осью x' , сонаправленной с вектором $x_s - x_i$, осью z' , совпадающей с осью z . Как видно из рис. 3, единичный вектор (a', b', c') определяется величинами углов ψ и φ следующим образом:

$$a' = \cos \psi \equiv \mu, \quad b' = \sin \varphi \sqrt{1 - \mu^2}, \quad c' = \cos \varphi \sqrt{1 - \mu^2}.$$

Моделирование случайных величин μ и φ , описывающих процесс диффузного отражения по закону Ламберта, можно производить по формулам: $\mu = \sqrt{\alpha_1}$, $\varphi = 2\pi\alpha_2$, где α_1, α_2 — независимые значения равномерно распределенной на $[0, 1]$ случайной величины. Последующим поворотом системы координат (x', y', z') на угол $-\omega$ вокруг оси z , где

$$\cos \omega = \frac{x_s - x_i}{d}, \quad \sin \omega = \frac{y_s - y_i}{d}, \quad d = \sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2},$$

получаем формулы (3.2).

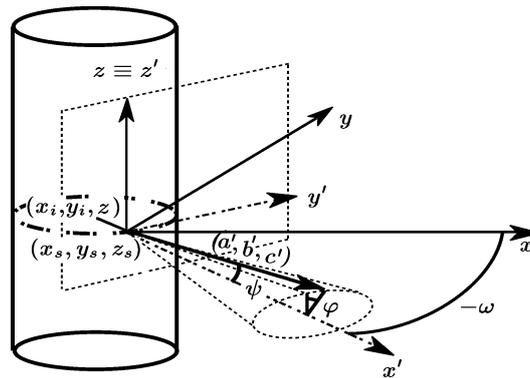


Рис. 3. Геометрическая схема диффузного отражения от поверхности нановискера

Зная новые координаты атома и направление его движения, возвращаемся к пункту 3 данного алгоритма, заменяя точку r_0 на r_s .

В случае когда расстояние от точки пересечения до верхнего или нижнего основания цилиндра меньше длины диффузии, по вероятностям p_{up} , p_{down} и

$1 - p_{\text{up}} - p_{\text{down}}$ моделируем одно из трех возможных событий: переход атома на верхнее основание и рост нановискера, переход на подложку, диффузное отражение от боковой поверхности.

- в) если координата z точки пересечения с цилиндром отрицательна, произошло пересечение с подложкой.
- г) в случае если не произошло пересечения траектории атома с рассматриваемым цилиндром и подложкой, переходим к следующему цилиндру из массива C и повторяем пункт 4 данного алгоритма.

Если не произошло ни одного пересечения атома с цилиндрами из массива C либо массив C пуст, то траектория атома пересекает боковую границу области определения. Тогда, в силу периодических граничных условий, координата атома перемещается параллельным переносом на боковую границу, симметричную первой относительно центра области определения. Затем повторяется пункт 3 алгоритма.

Траектория движения атома обрывается в случаях:

1. Пересечения траектории атома с верхним основанием нановискера (подпункт а) пункта 4) или перемещения на верхнее основание за счет диффузии (подпункт б) пункта 4).
2. Вылета атома за верхнюю границу области определения, т. е. $z > \max_{i=\overline{1,N}} h_i(t)$.

При попадании атома на подложку в численных расчетах рассматривалось два варианта: либо поглощение с вероятностью 1, либо диффузионное отражение атома по закону Ламберта от подложки. В программе, однако, предусмотрен и общий случай частичного отражения и частичного поглощения с заданной вероятностью.

Отметим, что точка на поверхности цилиндра, где происходит отражение атома, моделировалась без учета того, что атом может сдвинуться по вертикали в пределах длины диффузии. Однако наши расчеты показали, что этот учет не приводит к изменениям результатов, что объясняется малой длиной диффузии.

4. Результаты моделирования. Анализ и сравнение с экспериментом

Вначале представим результаты прямого моделирования вышеописанного процесса выращивания нановискеров с учетом всех описанных механизмов.¹ Интерес представляют прежде всего распределения нановискеров по их высотам и эволюция этих распределений во времени. На рис. 4 представлено такое распределение по высотам в его эволюции во времени. На оси абсцисс отложены высоты нановискеров, на оси ординат — частоты появления этих высот в ансамбле моделируемых нановискеров. Здесь и далее начальное распределение высот задано формулой (3.1) с математическим ожиданием 100 нм, среднеквадратическим отклонением 600 нм и соответствует экспериментальному времени $t = 30$ мин. Математическое ожидание распределения по радиусам равно 25 нм, среднеквадратическое отклонение — 15 нм. Отношение площади, занятой нановискерами, к общей площади подложки в данном эксперименте равно $\Delta S = 0.5$, это довольно плотное заполнение. Угол между нормалью к подложке и направлением на источник

¹Расчеты проводились с использованием вычислительных мощностей Сибирского суперкомпьютерного вычислительного центра ИВМиМГ СО РАН [9].

равен 45° . Длина диффузии атомов: $\Lambda = 30, 50$ и 80 нм. Предполагается, что при попадании атома на подложку он отражается от нее с вероятностью 1 по закону Ламберта и продолжает перерасеиваться между нановискерами.

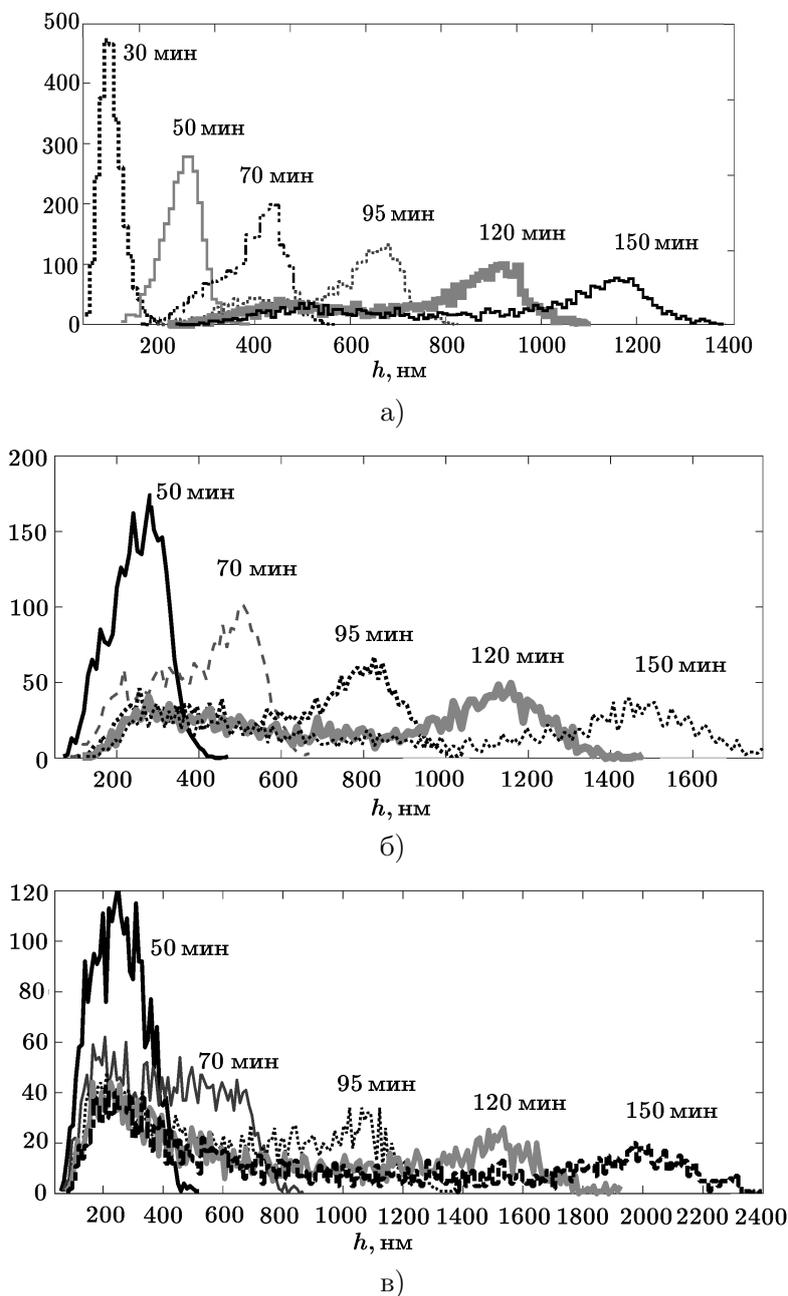


Рис. 4. Результат моделирования эволюции распределения высот нановискеров для параметров $\Delta S = 0.5$, $\cos \theta = 0.7$ для длин диффузии: а) $\Lambda = 30$ нм; б) $\Lambda = 50$ нм, в) $\Lambda = 80$ нм

Из рисунков видно, что с течением времени распределение высот нановискеров модифицируется в двумодальное, причем первая мода практически не меняет своего положения, т. е. нановискеры, оказавшиеся в тени своих соседей, практически останавливаются в росте. С увеличением длины диффузии количество нановискеров, оказавшихся в тени, возрастает.

Влияние теней на рост нановискеров зависит от нескольких параметров: чем больше площадь незаполненного пространства между нановискерами, тем меньшее их число находится в тени соседей. Влияние теней на эволюцию спектра высот возрастает и с увеличением длины диффузии, и с увеличением угла между вертикалью и направлением на источник. Следующие сравнительные результаты подтверждают данные соображения.

На рис. 5 представлена эволюция распределения высот во времени без учета перерасcеяний атомов между нановискерами, полученные путем прямого моделирования методом Монте-Карло. То есть рост нанопроволоки происходит за счет атомов, которые при первом столкновении попадают либо непосредственно на верхнее основание цилиндра, либо на боковую поверхность и за счет диффузии перемещаются вверх.

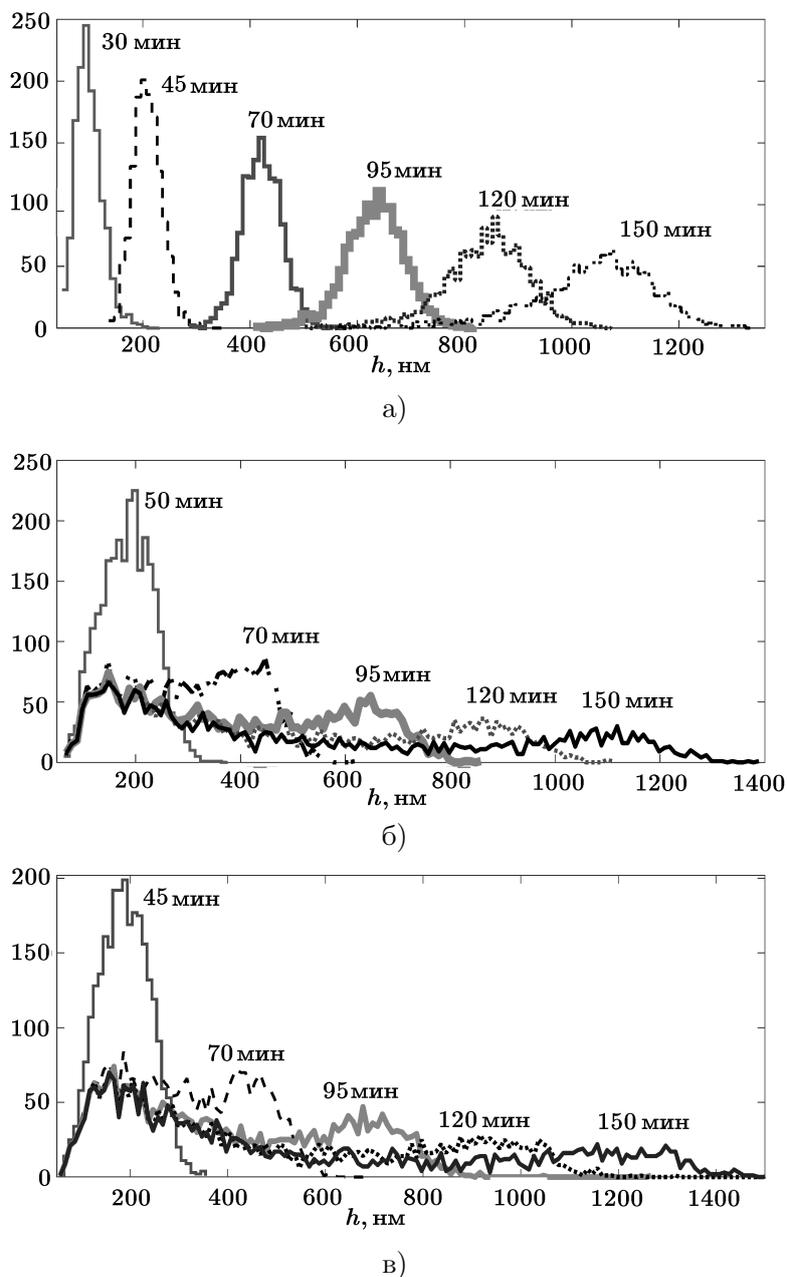


Рис. 5. Изменение спектра высот с течением времени для модели без перерасcеяний $\cos \theta = 0.7$: а) $\Delta S = 0.1$, $\Lambda = 40$ нм; б) $\Delta S = 0.5$, $\Lambda = 40$ нм; в) $\Delta S = 0.5$, $\Lambda = 50$ нм

Рисунок 5 а) иллюстрирует результаты для малого покрытия, когда отношение площади, занятой нановискерами, к общей площади подложки в среднем $\Delta S = 0.1$; на рис. 5 б) те же результаты для $\Delta S = 0.5$, длина диффузии $\Lambda = 40$ нм и $\cos \theta = 0.7$ для обоих рисунков. Из рисунков отчетливо видно, что для низкого покрытия подложки спектр высот остается одномодальным даже при увеличении средней высоты нановискеров до порядков 1000 нм, а уменьшение расстояний между нановискерами приводит к преобразованию спектра высот к двумодальному виду и при дальнейшем увеличении времени роста к значительному его расширению из-за затенения нановискеров соседями.

Влияние длины диффузии на преобразование спектра высот нановискеров можно проследить, сравнивая рис. 5 б), рис. 5 в) и рис. 6 а), на которых представлены результаты расчетов для модели без перерассеяний, для длин диффузии $\Lambda = 40, 50, 30$ нм соответственно. Плотность нановискеров на подложке $\Delta S = 0.5$, угол $\theta = 45^\circ$. Видно, что спектр высот имеет двумодальный характер, с увеличением времени роста нановискеров вторая мода расширяется, и это расширение тем больше, чем больше длина диффузии. Например, для случая $\Lambda = 50$ нм, $t = 150$ мин второй максимум исчезает, распределение высот становится одномодальным с длинным правым хвостом.

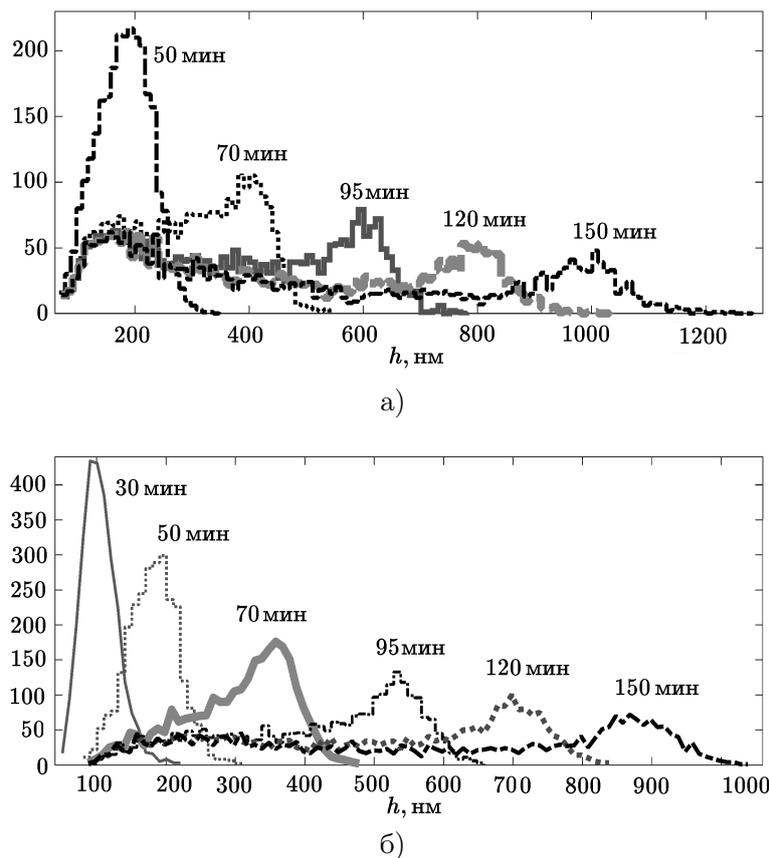


Рис. 6. Эволюция во времени распределения высот нанопроволок для модели без перерассеяний $\Delta S = 0.5$, $\Lambda = 30$ нм: а) $\cos \theta = 0.7$; б) $\cos \theta = 0.8$

Зависимость распределения высот от угла наклона источника относительно вертикальной оси для модели без перерассеяний отражена на рис. 6, на верхнем графике дано распределение высот для $\cos \theta = 0.7$, на нижнем — для $\cos \theta = 0.8$. Видно, что уменьше-

ние угла θ уменьшает число нановискеров, находящихся в тени: для случая $\cos \theta = 0.8$ первая мода распределения высот слабо выражена, ее максимум более чем в полтора раза меньше максимума второй моды. В то время как в случае $\cos \theta = 0.7$ величина первого пика практически равна значению второго для времени $t \geq 95$ мин.

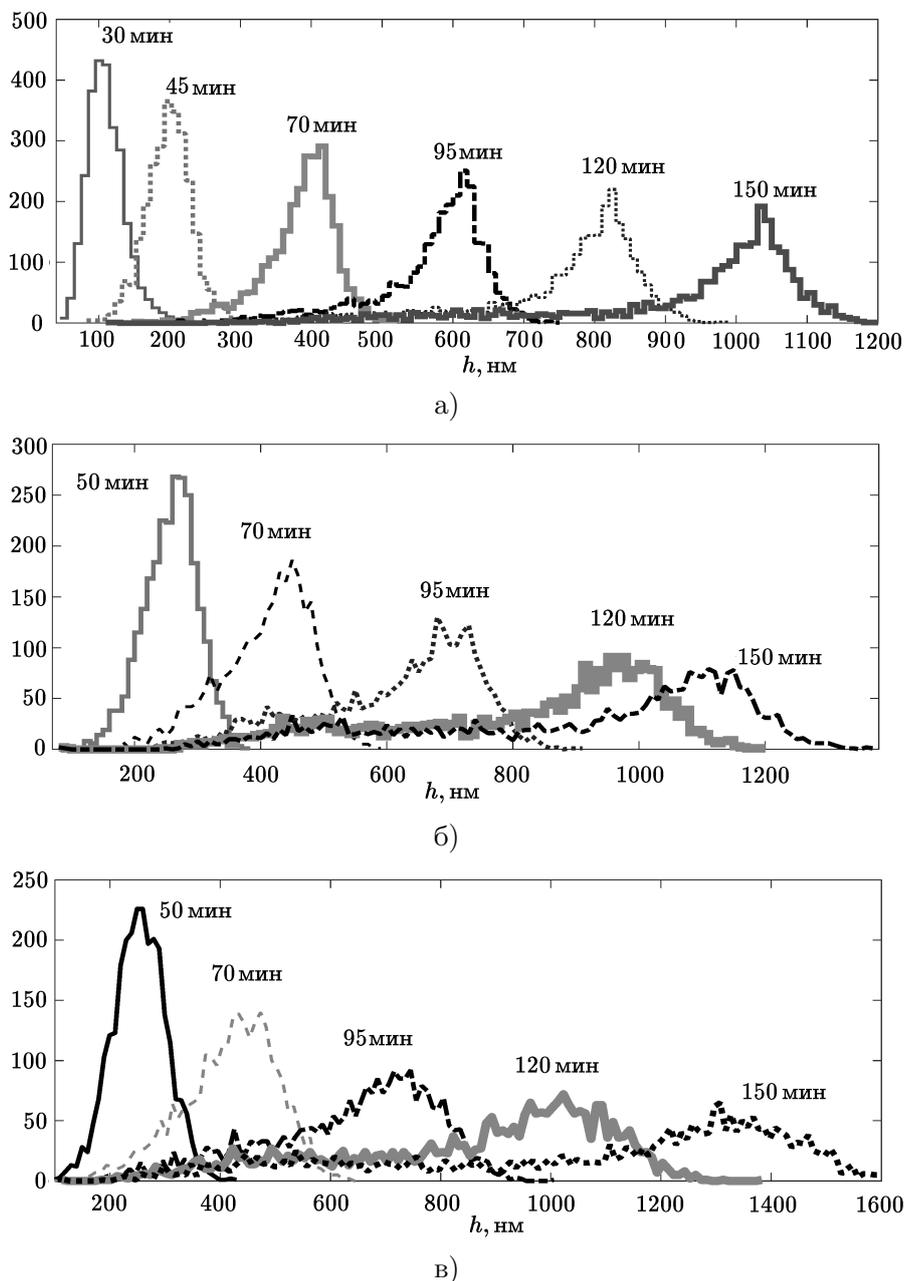


Рис. 7. Эволюция спектра высот нановискеров для параметров $\Delta S = 0.5$, $\cos \theta = 0.8$, длина диффузии: а) $\Lambda = 30$ нм; б) $\Lambda = 50$ нм; в) $\Lambda = 80$ нм

Учет перерасеяний атомов между нановискерами существенно изменяет эволюцию спектра высот со временем. Его эффект можно сравнить с эффектом уменьшения влияния затенения нановискеров соседями. Это проиллюстрировано на рис. 7 — моделирование с учетом перерасеяния атомов между нановискерами с параметрами $\Delta S = 0.5$, $\cos \theta = 0.8$ и также на рис. 4 ($\Delta S = 0.5$, $\cos \theta = 0.7$). Из рис. 7 а) видно, что для ма-

лых значений длины диффузии распределение высот с течением времени остается одномодальным, хотя значительно растягивается его левое крыло. Здесь длина диффузии $\Lambda = 30$ нм, и при моделировании предполагалось, что все атомы, попадающие на подложку, поглощаются. Увеличение угла θ и моделирование движения атомов с отражением от подложки приводят к преобразованию распределения высот в двумодальное (рис. 4 а).

Увеличение длины диффузии при том же начальном угле падения атомов также приводит к двумодальности спектра высот (см. рис. 7 б), рис. 7 в)), где длины диффузии равны 50 и 80 нм соответственно. Сравнивая рис. 4 б), рис. 4 в) и рис. 7 б), рис. 7 в), видим, что с увеличением угла θ доля нановискеров, прекращающих свой рост, возрастает. Если для $\cos \theta = 0.8$, $\Lambda = 50$ нм значение второго максимум распределения в 2 раза выше первого, то для $\cos \theta = 0.7$, $\Lambda = 50$ нм эти максимумы практически равны.

В таблице 1 представлены оценки средних полуширин второй моды распределения высот нановискеров для различных параметров задачи. Видно, что для рассмотренных примеров при изменении времени в среднем данные величины мало меняются. С увеличением длины диффузии при одинаковых остальных параметрах увеличивается полуширина второй моды. К подобному эффекту приводит и увеличение угла θ .

Таблица 1. Полуширина второй моды спектра высот (нм) для длин диффузии Λ , двух углов θ , покрытия $S = 0.5$ и времени t

t , мин	$\Lambda = 50$ нм $\cos \theta = 0.7$	$\Lambda = 80$ нм $\cos \theta = 0.7$	$\Lambda = 50$ нм $\cos \theta = 0.8$	$\Lambda = 60$ нм $\cos \theta = 0.8$	$\Lambda = 80$ нм $\cos \theta = 0.8$
95	300	420	160	230	260
110	260	410	170	180	260
120	310	410	180	230	280
130	300	390	170	190	260
150	280	430	–	190	270

Проанализировано изменение доли атомов $\kappa(t)$, участвующих в росте нановискеров, к моменту времени t . Эта величина пропорциональна среднему росту нановискеров за время t . На рис. 8 представлены результаты моделирования для параметров задачи $\Delta S = 0.5$, $\theta = 45^\circ$, $\Lambda = 50$ нм в случае полного отражением атомов от подложки.

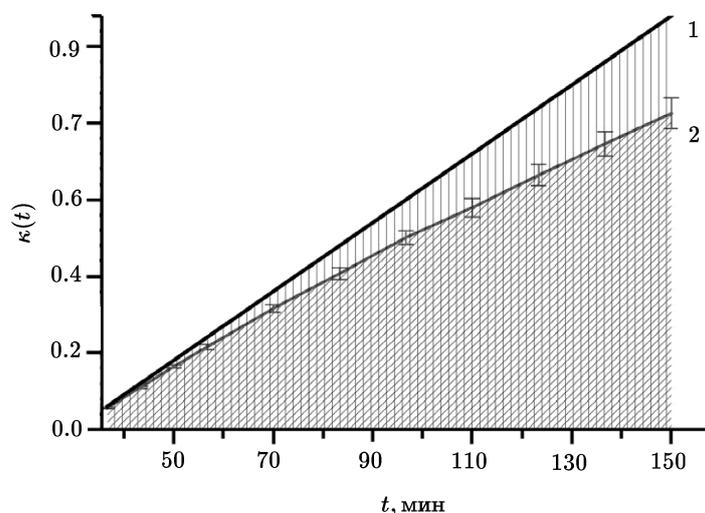


Рис. 8. Доля атомов, выпущенных источником (линия 1) и внесших вклад в рост нановискеров (линия 2) к моменту времени t , для $\Delta S = 0.5$, $\theta = 45^\circ$ и $\Lambda = 50$ нм

Считаем, что совокупный объем атомов, выпущенных источником за все время моделирования, равен 1. Доля атомов, выпущенных источником к моменту времени t (линия 1), линейна по времени. Из рисунка видно, что доля атомов, внесших вклад в рост нановискеров за время t (линия 2), нелинейна: начиная с $t \approx 80$ мин, процесс прироста этой величины замедляется. Можно констатировать, что нелинейность роста незначительна. Для $\theta = 30^\circ$ скорость роста нанопроволок с течением времени практически постоянна. Аналогичные временные зависимости были получены (для тех же Δ , θ) и для длин диффузии от 30 до 60 нм (здесь не приводятся).

Относительные вклады различных процессов в рост нановискеров с течением времени $g(t)$ можно проследить по рис. 9, где представлены: доля атомов, напрямую попавших на верхнее основание нановискеров от источника (линия 1); доля атомов, попавших на верхнее основание нановискеров за счет диффузии по боковой поверхности при первом столкновении (линия 2); и доля атомов, участвующих в росте нановискеров за счет перерассеяния (линия 3). Эти вклады зависят от параметров моделирования. На рис. 9 а) и рис. 9 б) показано, как меняются рассматриваемые величины для различных длин диффузии ($\Lambda = 80$ нм для рис. 9 а), $\Lambda = 30$ нм для рис. 9 б)) с течением времени.

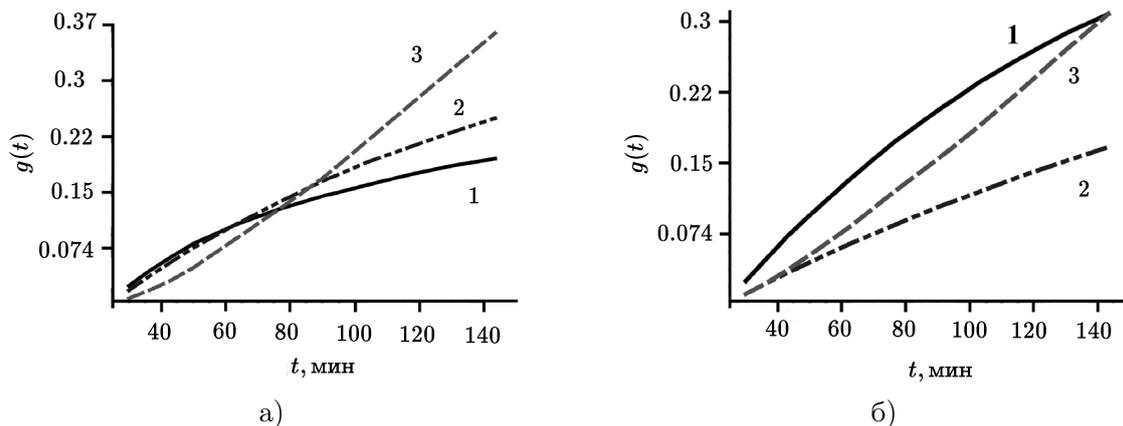


Рис. 9. Относительные вклады в рост нановискеров: для плотности $\Delta S = 0.5$, угла $\cos \theta = 0.7$: 1 — доля атомов, попавших на верхнее основание нановискеров при первом столкновении, 2 — доля атомов, попавших на верхнее основание нановискеров за счет диффузии по боковой поверхности при первом столкновении, 3 — доля атомов, внесших вклад в рост нановискеров за счет перерассеяния; а) длина диффузии $\Lambda = 80$ нм; б) длина диффузии $\Lambda = 30$ нм

Рисунок 10 демонстрирует поведение распределения высот при фиксированных радиусах нанопроволок $r = 25$ нм для различных значений плотности ΔS ; на рис. 11 эти же кривые, но для различных значений диффузионной длины Λ . Эволюция распределения высот на рис. 10 а) примечательна тем, что высоты нановискеров выравниваются со временем, пик распределения заметно сужается. Это случай довольно малой плотности $\Delta S = 0.1$, так что влияние затенения здесь мало, и перерассеяние атомов приводит к такому выраженному эффекту выравнивания высот. При увеличении плотности ΔS роль затенения возрастает, и распределение по высотам перестает сужаться, входит в режим самосохранения (кривые на рис. 10 б) и на рис. 10 в)).

С увеличением длины диффузии вплоть до $\Lambda = 100$ нм самосохранение распределения высот также имеет место, однако, возникает группа нановискеров небольшой длины, и увеличивается полуширина моды на правом конце распределения (рис. 11).

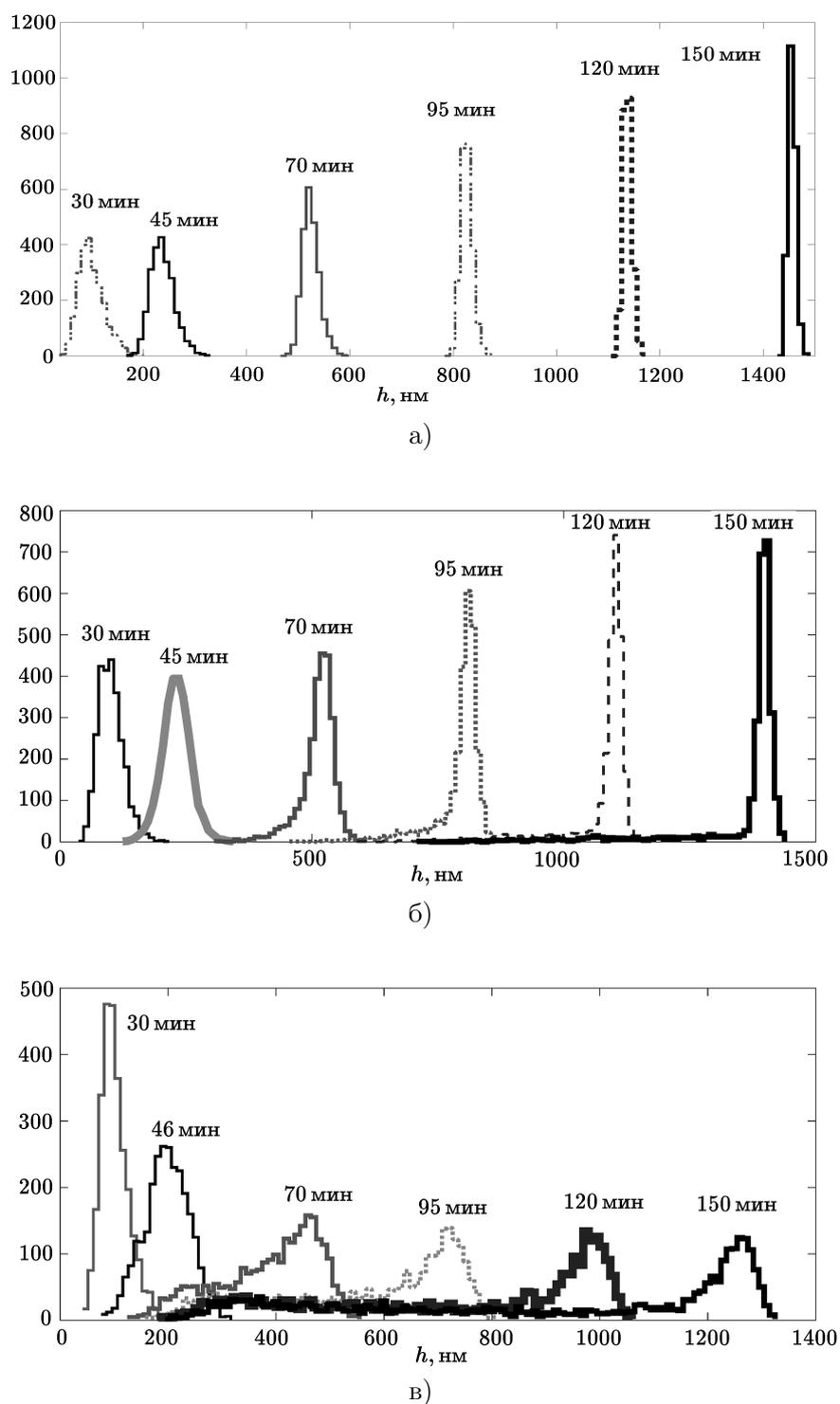
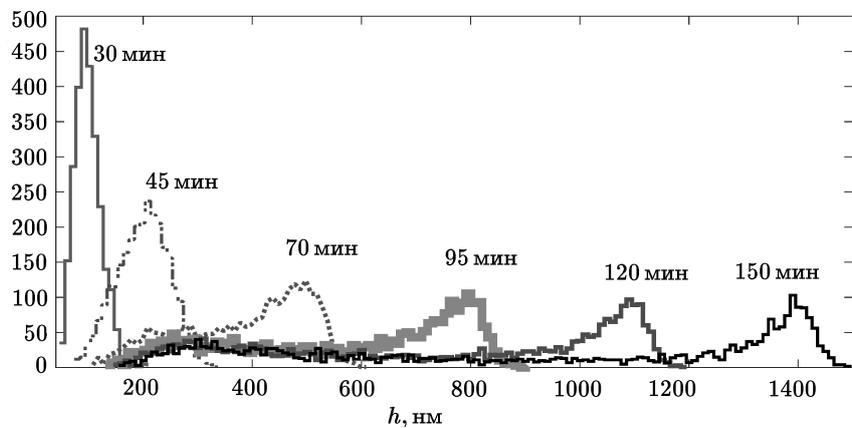
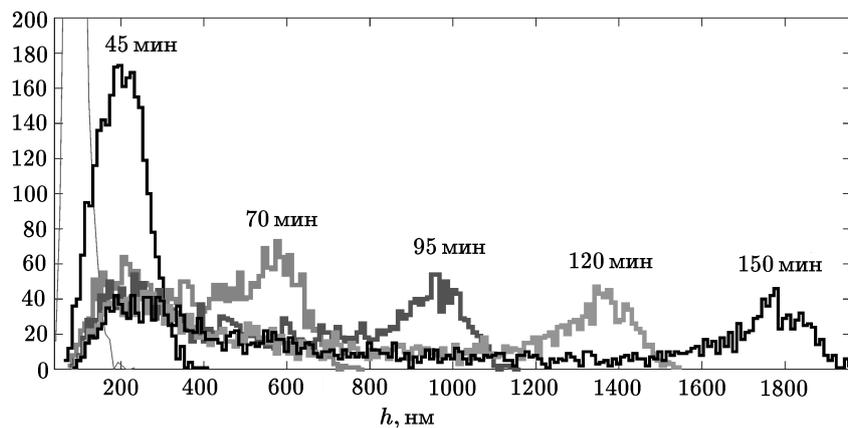


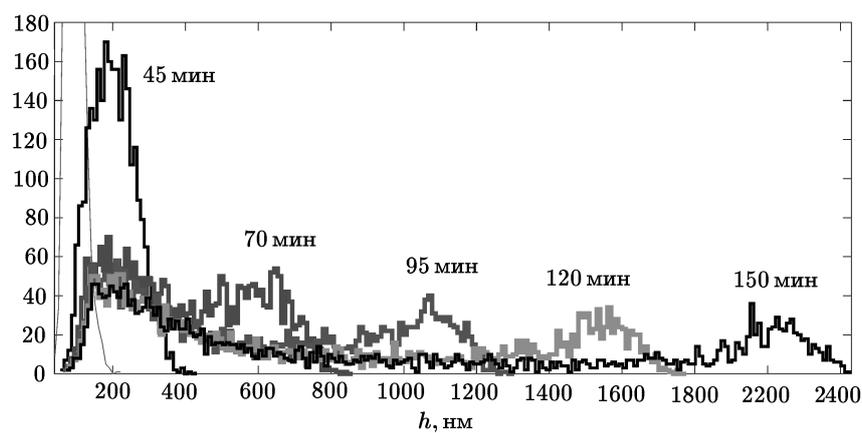
Рис. 10. Эволюция во времени распределения по высотам при фиксированном радиусе нановисконов $r = 25$ нм, $\Lambda = 40$ нм, $\cos \theta = 0.7$ для различных плотностей ΔS : а) $\Delta S = 0.1$; б) $\Delta S = 0.3$; в) $\Delta S = 0.5$



а)



б)



в)

Рис. 11. Эволюция во времени распределения по высотам при фиксированном радиусе нановискеров $r = 25$ нм, $\Delta S = 0.5$, $\cos \theta = 0.7$ для различных длин диффузии: а) 50 нм, б) 80 нм, в) 100 нм

В заключение отметим, что в зависимости от параметров задачи численное моделирование одного варианта рассматриваемой задачи в среднем занимало 3–5 часов машинного времени на одном ядре процессора IntelXeon E5540, входящего в состав гибридного кластера НКС30-Т ИВМиМГ СО РАН [9].

5. Обсуждение и выводы

В данной работе построена и реализована стохастическая модель роста нановискеров, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. С учетом информации, полученной нами ранее в экспериментах по выращиванию GaN нановискеров [7] и с помощью предложенной нами там же феноменологической модели, в данной работе предложен алгоритм прямого моделирования методом Монте-Карло, позволивший всесторонне изучить эволюцию роста нановискеров. В задаче имеется множество параметров, влияющих на процесс роста и результирующие распределения по высотам: плотность числа нановискеров на подложке, угол падающего потока атомов, длина диффузии атомов по поверхности нановискеров, вероятность десорбции, начальное распределение нановискеров по величине радиусов и высот. Траектории атомов из падающего потока далее прослеживаются с учетом диффузии по поверхности нановискеров, десорбции, отражения и перерасеяния на соседних группах нановискеров. Получило подтверждение замечательное свойство самосохранения распределения по высотам при их эволюции во времени, обнаруженное нами в [7]. В данной работе сформулировано более сильное утверждение, получившее подтверждение в расчетах: при определенных условиях, вполне реализуемых в реальных экспериментах, распределение по высотам сужается, т. е. в ансамбле нановискеров высоты со временем все более выравниваются. Для этого необходимо, чтобы начальное распределение по радиусам было узким, а плотность заполнения была не очень высокой. Таким свойством могут обладать подложки, на которых зарождение нановискеров формируется с малой плотностью, и диаметры всех зародившихся островков не сильно отличаются. Подробно исследовано влияние затенения, которое ведет к уширению распределения нановискеров по высотам, а учет перерасеяния атомов на боковых поверхностях нановискеров ведет к обратному эффекту, т. е. к уменьшению ширины пика этого распределения. Следует отметить, что сравнение результатов моделирования с экспериментом из [7] позволяет говорить не только о качественном, но и хорошем количественном согласии. Некоторое отличие может быть связано с тем, что в данной модели мы не учитываем коалесценцию нановискеров, недавно описанную нами в работе [3]. В следующей работе мы планируем ввести в модель коалесценцию нановискеров.

Благодарности. Авторы выражают свою искреннюю признательность рецензентам, чьи замечания помогли существенно улучшить изложение материала.

Литература

1. **Barth S., Hernandez-Ramirez F., Holmes D.D., and Romano-Rodriguez A.** Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors // Prog. Mater. Sci. — 2010. — Vol. 55, № 6. — P. 563–627.
2. **Fernández-Garrido S., Kaganer V.M., Sabelfeld K.K., Gotschke T., Grandal J., Calleja E., Geelhaar L., and Brandt O.** Self-regulated radius of spontaneously formed GaN nanowires in molecular beam epitaxy // Nano Letters. — 2013. — Vol. 13, iss. 7. — P 3274–3280.

3. **Kaganer V.M., Fernandez-Garrido S., Dogan P., Sabelfeld K.K., and Brandt O.** Nucleation, growth and bundling of GaN nanowires in molecular beam epitaxy: Disentangling the origin of nanowire coalescence // *Nano Letters*.— 2016.— Vol. 16, № 6.— P. 3717–3725.
4. **Назаренко М.В., Сибирев Н.В., Дубровский В.Г.** Самосогласованная модель роста и кристаллической структуры нитевидных нанокристаллов с учетом диффузии адатомов // *Журн. техн. физики*.— 2011.— Т. 81, вып. 2.— С. 153–156.
5. **Настовьяк А.Г., Неизвестный И.Г., Шварц Н.Л., Яновицкая З.Ш.** Моделирование роста нановискеров методом Монте-Карло // *Физика и техника полупроводников*.— 2010.— Т. 4, № 1.— С. 130–135.
6. **Ristić J., Calleja E., Fernández-Garrido S., Cerutti L., Trampert A., Jahn U., and Ploog K.H.** On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth*.— 2008.— Vol. 310, iss. 18.— P. 4035–4045.
7. **Sabelfeld K.K., Kaganer V.M., Limbach F., Dogan P., Brandt O., Geelhaar L., and Riechert H.** Height self-equilibration during the growth of dense nanowire ensembles: Order emerging from disorder // *Appl. Phys. Lett.*— 2013.— Vol. 103, iss. 13.— P. 133105–133109.
8. **Sabelfeld K.K.** Splitting and survival probabilities in stochastic random walk methods and applications // *Monte Carlo Methods Appl.*— 2016.— Vol. 22, iss. 1.— P. 55–72.
9. Supercomputer center of the Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics, SB RAS.— <http://www2.sccc.ru/>.

*Поступила в редакцию 24 июня 2016 г.,
в окончательном варианте 24 октября 2016 г.*

Литература в транслитерации

1. **Barth S., Hernandez-Ramirez F., Holmes D.D., and Romano-Rodriguez A.** Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors // *Prog. Mater. Sci.*— 2010.— Vol. 55, № 6.— P. 563–627.
2. **Fernández-Garrido S., Kaganer V.M., Sabelfeld K.K., Gotschke T., Grandal J., Calleja E., Geelhaar L., and Brandt O.** Self-regulated radius of spontaneously formed GaN nanowires in molecular beam epitaxy // *Nano Letters*.— 2013.— Vol. 13, iss. 7.— P. 3274–3280.
3. **Kaganer V.M., Fernandez-Garrido S., Dogan P., Sabelfeld K.K., and Brandt O.** Nucleation, growth and bundling of GaN nanowires in molecular beam epitaxy: Disentangling the origin of nanowire coalescence // *Nano Letters*.— 2016.— Vol. 16, № 6.— P. 3717–3725.
4. **Nazarenko M.V., Sibirev N.V., Dubrovskiy V.G.** Samosoglasovannaya model' rosta i kristallicheskoj struktury nitevidnyh nanokristallov s uchetom diffuzii adatomov // *Zhurn. tekhn. fiziki*.— 2011.— Т. 81, вып. 2.— С. 153–156.
5. **Nastov'yak A.G., Neizvestnyy I.G., Shvarc N.L., Yanovickaya Z.Sh.** Modelirovanie rosta nanoviskerov metodom Monte-Karlo // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*.— 2010.— Т. 4, № 1.— С. 130–135.
6. **Ristić J., Calleja E., Fernández-Garrido S., Cerutti L., Trampert A., Jahn U., and Ploog K.H.** On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth*.— 2008.— Vol. 310, iss. 18.— P. 4035–4045.
7. **Sabelfeld K.K., Kaganer V.M., Limbach F., Dogan P., Brandt O., Geelhaar L., and Riechert H.** Height self-equilibration during the growth of dense nanowire ensembles: Order emerging from disorder // *Appl. Phys. Lett.*— 2013.— Vol. 103, iss. 13.— P. 133105–133109.

8. **Sabelfeld K.K.** Splitting and survival probabilities in stochastic random walk methods and applications // Monte Carlo Methods Appl. — 2016. — Vol. 22, iss. 1. — P. 55–72.
9. Supercomputer center of the Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics, SB RAS. — <http://www2.sccc.ru/>.

