

Решеточная Монте-Карло модель ленгмюровского испарения полупроводников $A^{III}B^V$

А. А. СПИРИНА^{1,2,*}, А. Г. НАСТОВЬЯК¹, С. В. УСЕНКОВ¹, Н. Л. ШВАРЦ^{1,2}

¹Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Россия

*Контактный e-mail: spirina.anna.alex@gmail.com

Целью работы являлось изучение процессов, протекающих при ленгмюровском испарении подложек полупроводников $A^{III}B^V$. Предложена и реализована решеточная Монте-Карло модель ленгмюровского испарения GaAs и InAs. Моделирование высокотемпературных отжигов проводилось на базе программного комплекса SilSim3D. В модели учтены процессы образования и диссоциации молекулярного мышьяка и формирования капель металла. Выделены области температур, при которых происходило конгруэнтное и неконгруэнтное испарение. Показано, что температура конгруэнтного испарения на поверхности (111)В ниже, чем на (111)А. На поверхностях (111)А образование капель начиналось вблизи ступеней vicinalных поверхностей, а на (111)В капли образовывались случайным образом на террасах.

Ключевые слова: моделирование, решеточная Монте-Карло модель, полупроводник, испарение.

Библиографическая ссылка: Спирина А.А., Настовьяк А.Г., Усенков С.В., Шварц Н.Л. Решеточная Монте-Карло модель ленгмюровского испарения полупроводников $A^{III}B^V$ // Вычислительные технологии. 2018. Т. 23, № 6. С. 80–93. DOI: 10.25743/ICT.2018.23.6.008.

Введение

Полупроводники $A^{III}B^V$ — основа современной оптоэлектроники. Эта группа материалов используется для изготовления фотоприемников, светоизлучающих устройств, эффективных солнечных элементов [1], полевых и одноэлектронных транзисторов [2]. Стандартной процедурой подготовки гладких поверхностей подложек Si является высокотемпературный отжиг в вакууме или ленгмюровское испарение. В отличие от однокомпонентных материалов (Si, Ge) полупроводники $A^{III}B^V$ имеют особенности начальной подготовки поверхностей при неравновесном отжиге, связанные с разной летучестью компонентов материала. В процессе ленгмюровского испарения $A^{III}B^V$ выделяют две температурные области: конгруэнтное испарение, когда материал испаряется послойно, т. е. скорость испарения компонентов одинакова, и неконгруэнтное, когда компонент пятой группы испаряется интенсивнее, а металл третьей группы накапливается на поверхности и собирается в капли. Образование капель металла и развитие

рельефа поверхности в процессе отжига происходят при температурах, начиная с максимальной температуры конгруэнтного испарения T_c , которая зависит от ориентации поверхности [3]. Эта характеристика материала ограничивает температурный диапазон неравновесного отжига для обработки поверхности полупроводников $A^{III}B^V$. Поэтому для получения атомарно гладких поверхностей данной группы материалов используют высокотемпературный отжиг пластин в условиях, близких к термодинамически равновесным [4]. Возрождение интереса к ленгмюровскому испарению $A^{III}B^V$ обусловлено использованием капель металлов для создания таких наноструктур, как нитевидные нанокристаллы, квантовые точки, квантовые кольца [5].

Для эффективной работы с приборами нанометрового масштаба требуются знания о процессах, протекающих на атомарном уровне. В решении этой задачи может помочь моделирование. Со времен начала производства полупроводников $A^{III}B^V$ были разработаны термодинамические модели [6, 7], дающие основу теоретического описания процессов, происходящих в материале при отжиге. Отдельные аспекты ленгмюровского испарения $A^{III}B^V$ рассмотрены в аналитических моделях [8, 9], в которых многие процессы, связанные с отрывом атомов из ступеней, концентрацией адатомов на поверхности, кристаллографической ориентацией подложки, образованием поверхностных вакансий и возможными реакциями между элементами, либо не учитывались, либо рассматривались в виде частных случаев. В настоящее время необходимо более детальное изучение таких процессов, а значит, использование компьютерного моделирования.

Одним из наиболее подходящих методов для выяснения кинетики процессов с учетом атомарного строения вещества является моделирование методом Монте-Карло (МК). Этот метод позволяет исследовать атомарные процессы в сложных физико-химических системах с размерами, сопоставимыми с размерами реальных нанобъектов. С помощью метода МК изучены процессы диффузии по поверхности подложек и эпитаксиальный рост на основе решеточной SOS (твердый на твердом)-модели [10, 11]. Моделирование методом МК отжига в равновесных условиях с использованием SOS-модели описано в работе [12]. Но работ по МК, изучающих процессы ленгмюровского испарения полупроводников $A^{III}B^V$ или отжига в неравновесных условиях, в литературе найти не удалось. Для моделирования таких систем требуются более сложные МК-модели, учитывающие двухкомпонентность материала.

В настоящей работе предложена решеточная МК-модель ленгмюровского испарения GaAs и InAs. Вычисления проводились на базе программного комплекса SilSim3D [13]. Рассматривались модельные подложки с ориентацией (111)A и (111)B. В ходе моделирования проведена оценка энергий активации процессов, протекающих при высокотемпературных отжигах.

1. Программный комплекс

Вычислительный пакет SilSim3D — это набор программ для моделирования физических процессов в объеме приповерхностного слоя кристаллических веществ с алмазоподобной решеткой. В модели пространство представляет собой набор решеточных мест, каждое из которых может быть свободно или занято только одной частицей. Предусмотрена возможность имитации молекулярно-лучевой эпитаксии, химического осаждения из газовой фазы и отжига модельных структур в диапазоне температур, используемых в технологических процессах. Пакет состоит из таких трех основных частей, как моделирующая программа, программа подготовки модельных объектов и программа

управления. Моделирующая программа является счетной, имитирующей заданный технологический процесс. Она устанавливается на каждом компьютере локальной сети и выполняет задания в фоновом режиме работы компьютера. Программа подготовки модельных объектов (Substrate Generator) служит для создания кристаллических подложек с заданным рельефом поверхности. Программа управления используется для постановки вычислительного эксперимента. Эта часть вычислительного пакета состоит из программы подготовки заданий для вычислительного эксперимента (Simulation Control Center). В нее входят программа управления распределением заданий между компьютерами локальной сети (3DSi Simulator list) и программы для принудительной остановки вычислительного эксперимента (NetSCC). Моделирующая программа основана на обратном алгоритме времени ожидания, описанном в [14]. Поэтому в данной работе подробнее остановимся на одной из программ комплекса — Substrate Generator.

Substrate Generator (SG) — это программа для совершения операций с файлами комплекса, не связанных с вычислениями. Она позволяет создавать исходные файлы кристаллов (в формате .cts) для их использования в вычислительных экспериментах или вносить изменения в ранее созданные файлы модельных структур. Кроме того, данная программа позволяет просматривать результаты вычислений, анализировать преобразования состава и морфологии модельного объекта в процессе счета или по окончании вычислений. Изменения объекта в процессе счета иллюстрируются изображениями и видеороликами, которые сохраняются с помощью SG в форматах .bmp и .avi соответственно. Приложение снабжено многофункциональным окном предварительного просмотра трехмерного изображения созданной структуры. В окне просмотра возможны переключение между изометрическим и перспективным видом, управление положением объекта (поворот, сдвиг, масштабирование) и отслеживание изменений объекта, вносимых пользователем. Для наглядного представления модельного объекта в SG имеется цветовой редактор, в котором каждому сорту частиц присваивается определенный цвет. Выбранную палитру можно сохранить и использовать в дальнейшем при просмотре результатов вычислений.

Первым шагом в работе SG является создание нового рабочего пространства (new workspace) и ввод его параметров. К параметрам рабочего пространства относятся: размер пространства вдоль осей x , y , z (в атомных местах), количество сортов частиц (не более семи), тип решетки и кристаллографическая ориентация (алмазоподобная (001) и (111)). Размер рабочего пространства ограничен объемом доступной памяти вычислительных мощностей. Так, для 64-разрядной архитектуры на каждую частицу приходится от 128 до 384 байт в памяти, что ограничивает максимальные размеры моделируемой системы на традиционном компьютере (с учетом размера ОЗУ 8 Гб) до 10^8 частиц. Ниже нулевого слоя ($z < 0$) предполагается наличие полубесконечного кристалла подложки, в котором каждый узел решетки занят одной частицей определенного сорта. Выше определенного слоя ($z > N_z$) расположено пространство узлов, не занятых никакими частицами. В латеральных направлениях (плоскость xy) модельного объекта выполняются циклические граничные условия.

После введения входных параметров рабочего пространства пользователь выбирает форму и размер модельного объекта. Форма объекта может быть разной: прямоугольный параллелепипед с гранями, параллельными осям; эллипсоид с произвольными радиусами; вертикально стоящий конус. Вид окон программы и некоторые типы имитированных кристаллических объектов проиллюстрированы на рис. 1. Объекты можно комбинировать, создавая структуры сложной формы. В объектах любой формы можно

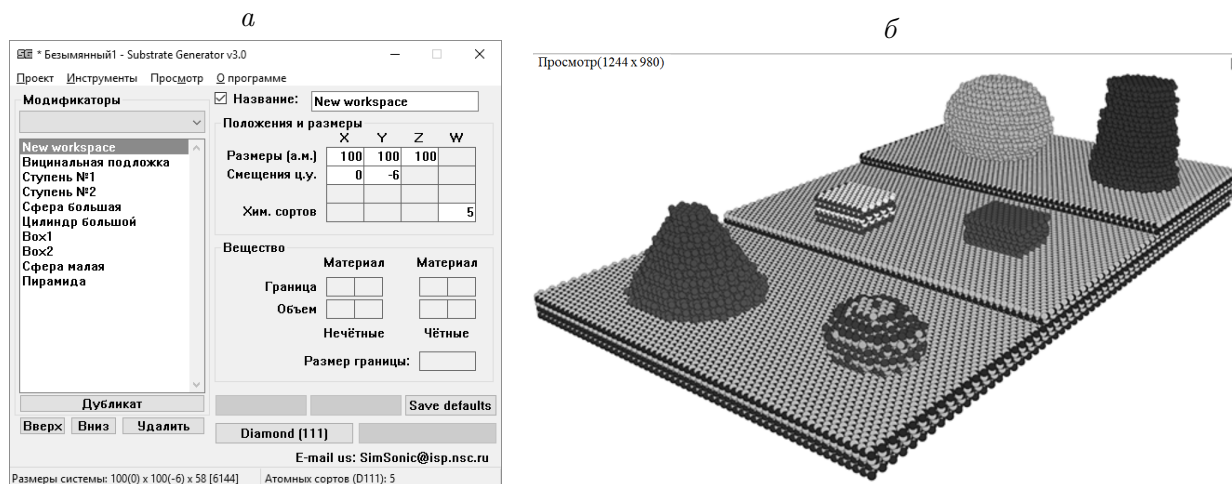


Рис. 1. Вид окон программы Substrate Generator: *a* — главное окно с параметрами рабочего пространства, *б* — окно просмотра с модельными объектами: подложка с вициальной поверхностью, полусферы из частиц разного сорта, цилиндры, прямоугольники

чередовать слои используемых материалов. На поверхности созданного объекта или в его объеме можно установить/удалить единичные частицы по указанным координатам, намеренно вводя дефекты в модельной структуре.

Для удобства визуализации модельный объект можно циклически сдвинуть вдоль осей x и y , отсечь или увеличить рабочий объем объекта. Кроме того, частицы можно вносить в случайные узлы решетки, указав их массовую долю в объеме структуры (создание пористых объектов). Для анализа и обработки результатов полезным инструментом является утилита “Статистика” в меню программы, которая позволяет установить общее количество частиц в системе и точное количество частиц каждого сорта. Есть возможность заменять частицы выбранного сорта другим веществом либо в случайных узлах решетки, либо в конкретном окружении частицы.

Программа SG применяется в основном для создания исходных модельных объектов. Результатом работы в SG являются модельные кристаллические структуры, которые используются в вычислительных экспериментах под управлением программы Simulation Control Center.

Программа **Simulation Control Center (SCC)** является основным блоком управления всего вычислительного комплекса SilSim3D. С помощью SCC, используя встроенную в нее программу управления распределением заданий между компьютерами локальной сети (3DSi Simulator List), пользователь получает необходимую информацию о работе комплекса: количество компьютеров, занятых счетом, номер записываемого кадра, состояние заданий на текущий момент. В SCC пользователь запускает и останавливает вычислительные эксперименты, просматривает и обрабатывает результаты с помощью анализаторов, имеющихся в программе.

Для визуализации модельной системы результаты вычислений записываются в виде компьютерного фильма. Фильмом называют специальный файл, в который через заданные промежутки времени записывается состояние модельной системы. Каждая запись является кадром, хранящим информацию о взаимном расположении частиц в моделируемом слое, сорте частиц, числе и типе атомарных взаимодействий, которые произошли в системе с момента сохранения последнего кадра.

Программа SCC также является платформой для подготовки заданий модельного эксперимента. Для работы в программе создается файл со списком заданий, в который пользователь вводит параметры технологического процесса и энергетические параметры проводимых вычислительных экспериментов. В одном файле может содержаться множество вычислительных экспериментов с разными входными параметрами. К параметрам технологического процесса относятся температура, поток частиц на поверхность и длительность процесса. Условия в моделях SilSim3D соответствуют термостату, т. е. имитированные системы имеют постоянную температуру T , задаваемую пользователем (в кельвинах). Поток атомов на поверхность задается для атомов каждого сорта. Этот параметр определяет среднюю частоту, с которой атомы осаждаются на поверхность модельного кристалла. Длительность процесса измеряется в секундах и регулируется пользователем. По истечении введенного времени счета процесс останавливается.

В процессе моделирования в имитированной системе может происходить целый ряд различных элементарных событий. Вероятность любого элементарного события в Монте-Карло-модели определяется его энергией активации E_{act} и предэкспоненциальным множителем K :

$$P = K \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_b T}\right),$$

где k_b — постоянная Больцмана, T — температура.

2. Описание модели

При моделировании ленгмюровского испарения арсенидов галлия и индия рассматривалась четырехкомпонентная система: $Me(s)$, $Me(l)$, As , As_2 — металл в твердой и жидкой фазах (галлий или индий), атомарный и молекулярный мышьяк. Возможные элементарные события системы, заложенные в модель, схематично представлены на рис. 2, они включают в себя: диффузию всех компонентов по поверхности, десорбцию частиц металла в твердой и жидкой фазах и молекул мышьяка с поверхности в вакуум, диссоциацию и образование молекул As_2 , фазовые превращения металла (плавление, растворение, кристаллизацию), растворение и диффузию атомов мышьяка в жидком металле.

Диссоциация и образование As_2 представлены соответственно реакциями

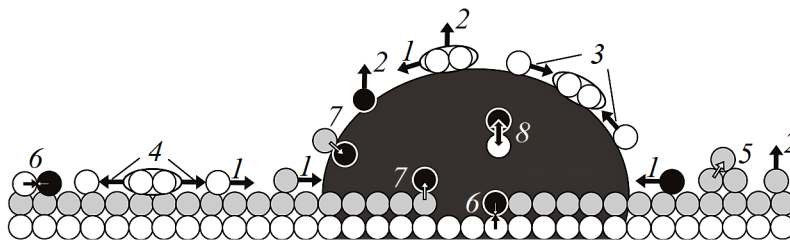
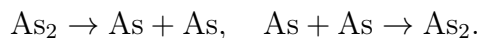
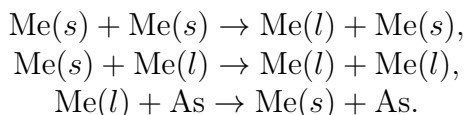


Рис. 2. Схематичное представление элементарных событий модели: 1 — диффузия частиц по поверхности; 2 — десорбция частиц с поверхности в вакуум; 3 — образование As_2 ; 4 — диссоциация As_2 ; 5 — плавление Me ; 6 — кристаллизация Me ; 7 — растворение Me ; 8 — растворение и диффузия As в капле. As обозначен белым цветом, $Me(s)$ — серым, $Me(l)$ — черным, As_2 обведен эллипсом

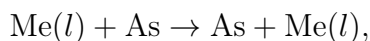
Энергия активации диссоциации молекулы мышьяка уменьшалась в окружении атомов металла, что имитирует каталитическую роль капли. Для реакции образования молекулы As_2 , наоборот, энергия активации в окружении $Me(s)$ и $Me(l)$ увеличивалась. Кроме того, образование As_2 происходило только на поверхности, т. е. когда у одного из реагентов в реакции $As + As \rightarrow As_2$ было три оборванных связи.

Фазовые превращения металлов организованы с помощью реакций: плавление, растворение и кристаллизация



Реакции плавления и растворения становились менее вероятными, если у $Me(s)$ соседними были атомы мышьяка. Уменьшение энергии активации реакции кристаллизации происходило, если частицы $Me(l)$ находились в окружении атомов мышьяка, а второй реагент реакции As был окружен атомами $Me(s)$.

В данной решеточной модели диффузия возможна при наличии свободных кристаллических мест. Поэтому при рассмотрении диффузии в объеме жидкой фазы, где свободных мест нет, перемещение мышьяка осуществлялось за счет обменной диффузии. Растворение и диффузия мышьяка в жидком металле имитировались с помощью единой реакции



в которой реагенты менялись местами в кристаллической решетке. Отличие растворения от диффузии задавалось окружением реагентов и заключалось в разных энергиях активации реакции. Если у реагента As был хотя бы один соседний атом $Me(s)$, то протекала реакция растворения. Если As был полностью окружен жидким металлом, то реализовывалась диффузия мышьяка.

Для описания жидкой фазы лучше подходят нерешеточные МК-модели, но они требуют гораздо больших временных затрат. Данная решеточная модель является некоторым упрощением. Чтобы поверхность капель в решеточной модели не ограничивалась фасетками (111), характерными для алмазоподных решеток, а приближалась к сферической, ковалентные энергии поверхностных атомов выбирались специальным образом [15]. Известно, что поверхностное натяжение капель галлия и индия уменьшается при добавлении мышьяка [16]. В модели этот эффект организован с помощью уменьшения энергий связи атомов жидкого металла на поверхности жидкого слоя в присутствии атомов мышьяка.

3. Определение параметров модели

Для описания конкретной физико-химической системы необходимо выбрать адекватные входные параметры модели. Выбор параметров в работе основывался на имеющихся литературных данных и согласовании модельных и экспериментальных зависимостей, описанных ниже в этом разделе.

При выборе энергий ковалентного взаимодействия частиц учитывалась корреляция между энергиями связей вещества и температурой его плавления [17]:

$$E_{In-In} < E_{As-As} < E_{In-As}, \quad E_{Ga-Ga} < E_{As-As} < E_{Ga-As}.$$

Соотношение энергии связи твердого вещества с постоянной решеткой [18] давало основание для неравенства $E_{\text{In-In}} < E_{\text{Ga-Ga}} < E_{\text{As-As}}$. Оценку величин энергий одинарных связей проводили путем эмпирического расчета по формуле [19]:

$$E_{\text{Me-As}} = 0.5(E_{\text{Me-Me}} + E_{\text{As-As}}) + 100(\chi_{\text{Me}} - \chi_{\text{As}})^2 - 6.5(\chi_{\text{Me}} - \chi_{\text{As}})^4,$$

в которой энергия связи атомов мышьяка $E_{\text{As-As}}$ и электроотрицательности атомов Me и As ($\chi_{\text{Me}}, \chi_{\text{As}}$) известны из [19], а энергии связи атомов металла $E_{\text{In-In}}$ и $E_{\text{Ga-Ga}}$ выбирались в соответствии с приведенными выше неравенствами.

После оценок значений поверхностных энергий связей атомов галлия, индия и мышьяка были выбраны следующие значения:

для GaAs $E_{\text{Ga-As}} = 0.9$ эВ, $E_{\text{As-As}} = 0.7$ эВ, $E_{\text{Ga-Ga}} = 0.6$ эВ;

для InAs $E_{\text{In-As}} = 0.8$ эВ, $E_{\text{As-As}} = 0.7$ эВ, $E_{\text{In-In}} = 0.5$ эВ.

Для установления параметров фазовых переходов металлов использовалось согласование температурной зависимости равновесной концентрации мышьяка $C_{\text{As}}(T)$ в жидких металлах (Ga и In). В этом модельном эксперименте на подложку кристалла наносили слой жидкого металла, который накрывали непроницаемой крышкой для установления равновесия. При взаимодействии жидкости с подложкой происходило частичное растворение кристалла. Объем жидкого металла насыщался мышьяком. Энергия активации обменной диффузии $E_{\text{dif_ex}}$ мышьяка в жидком металле (Ga, In) выбиралась на основании литературных данных $E_{\text{dif_ex}}(\text{As-Ga}) = 0.7$ эВ [20], $E_{\text{dif_ex}}(\text{As-In}) = 0.3$ эВ [21]. Величина равновесной концентрации мышьяка в жидкой фазе металла определялась равновесием между реакциями растворения и кристаллизации металла на границе раздела жидкость — кристалл. Оценивались предэкспоненциальные множители K_{cr} , K_{dis} и энергии активации E_{cr} , E_{dis} реакций кристаллизации и растворения металлов.

Для двух наборов параметров (K_{cr} , K_{dis} , E_{cr1} , E_{dis1}) и (K_{cr} , K_{dis} , E_{cr2} , E_{dis2}), в которых были разными только энергии активации реакций, получены температурные зависимости $C_{\text{As}}(T)$. Построение в аррениусовских координатах экспериментальной [22] и двух модельных температурных зависимостей равновесной концентрации мышьяка в жидком металле давало точки пересечения этих графиков при температурах T_1 и T_2 (рис. 3, а). По точкам пересечений получаем систему уравнений, общий вид которой:

$$\begin{cases} K_{cr} \exp(-E_{cr}/k_b T_1) = K_{eff} \exp(-E_{eff}/k_b T), \\ K_{dis} \exp(-E_{dis}/k_b T_2) = K_{eff} \exp(-E_{eff}/k_b T), \end{cases}$$

где K_{eff} , K_{cr} , K_{dis} — предэкспоненциальные множители; E_{eff} , E_{cr} , E_{dis} — энергии активации, определяющие угол наклона экспериментальной и двух модельных температурных зависимостей $\ln(C_{\text{As}}(1/T))$ соответственно. Решение полученной системы уравнений дает оценку параметров реакций растворения и кристаллизации. Энергии активации E_{cr} , E_{dis} и предэкспоненциальные множители K_{cr} , K_{dis} реакций находятся по формулам

$$E_{cr} = \frac{T_1 E_{cr2} - T_2 E_{cr1}}{T_1 - T_2}, \quad K_{cr} = \exp\left(-\frac{E_{cr1} - E_{eff}}{k_b T_1}\right),$$

$$E_{dis} = \frac{T_1 E_{dis2} - T_2 E_{dis1}}{T_1 - T_2}, \quad K_{dis} = \exp\left(-\frac{E_{dis1} - E_{eff}}{k_b T_1}\right).$$

Здесь E_{cr1} , E_{cr2} , E_{dis1} , E_{dis2} — изначально заданные энергии кристаллизации и растворения в двух наборах значений (E_{cr1} , E_{dis1}) и (E_{cr2} , E_{dis2}); T_1 и T_2 — точки пересечения

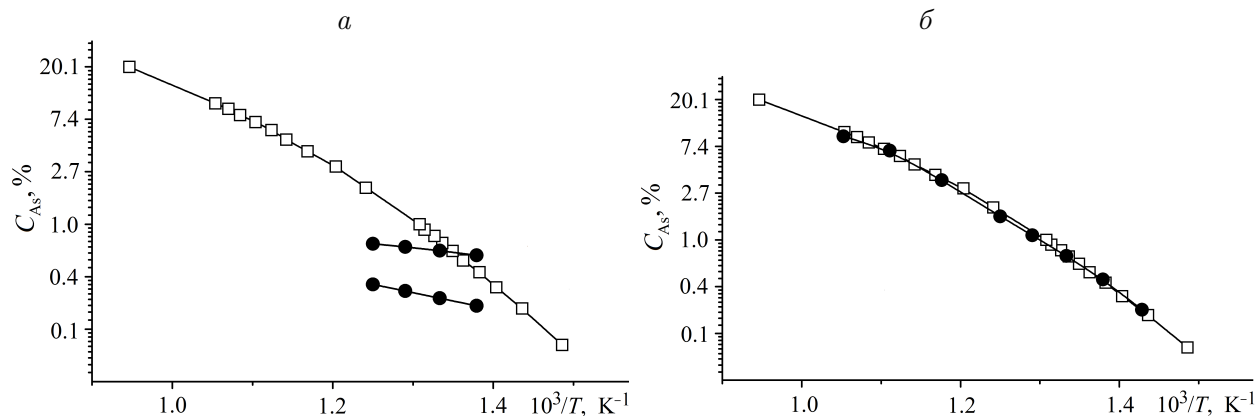


Рис. 3. Температурная зависимость равновесной концентрации мышьяка в жидком индии: *a* — пересечение экспериментальной и двух расчетных зависимостей с параметрами (E_{cr1}, E_{dis1}) и (E_{cr2}, E_{dis2}) ; *б* — расчетная зависимость с параметрами $K_{cr}, E_{cr}, K_{dis}, E_{dis}$ и экспериментальная температурная зависимость. Экспериментальная зависимость [22] показана белыми квадратами, расчетные данные — черными кружками

графиков; E_{eff} — эффективная энергия активации, определяющая угол наклона кривой, построенной по экспериментальным данным.

Проведенная оценка параметров реакций кристаллизации и растворения дает такие значения K_{cr}, E_{cr}, K_{dis} и E_{dis} , при которых модельная и экспериментальная температурная зависимости равновесной концентрации мышьяка в жидком металле совпадают (рис. 3, *б*). Таким образом оценивались параметры фазового перехода для полупроводников GaAs и InAs. Полученные энергии активации и константы скоростей реакций растворения и кристаллизации индия имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{для GaAs } E_{cr} &= 1.2 \text{ эВ}, K_{cr} = 2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}, E_{dis} = 1.25 \text{ эВ}, K_{dis} = 5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}; \\ \text{для InAs } E_{cr} &= 1.0 \text{ эВ}, K_{cr} = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}, E_{dis} = 1.25 \text{ эВ}, K_{dis} = 1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

С помощью согласования модельных и экспериментальных [23] температурных зависимостей равновесного давления в системах GaAs и InAs удалось оценить десорбционные характеристики жидких металлов: энергетический барьер на сублимацию E_{sub} и энергии ковалентного взаимодействия, отвечающие за поверхностное натяжение капель металлов. В отличие от предыдущего вычислительного эксперимента, над слоем жидкого металла оставлялось пространство из незанятых кристаллических мест, которое закрывалось отражающей крышкой. Частицы раствора-расплава десорбировали, соударялись с крышкой и возвращались на поверхность. Так имитировалось равновесное давление компонентов системы над поверхностью раствора. Количество соударений десорбирующих частиц о крышку определяло величину равновесного давления, которое вычислялось по формуле

$$P_i = \frac{N_i}{tS} \sqrt{\frac{2m_i k_b T}{\pi}},$$

где P_i — равновесное давление i -го компонента; m_i — масса i -го компонента; N_i — число ударов i -го компонента об отражающую крышку; S — площадь испаряемой поверхности; t — время испарения; k_b — постоянная Больцмана; T — температура. Число ударов N_i в единицу времени характеризует скорость десорбции компонента. Десорбция жидкого металла зависит от величины поверхностного натяжения.

При согласовании модельной и экспериментальной температурных зависимостей равновесного давления металла над поверхностью раствора проведена оценка поверхностного натяжения чистого металла и раствора металла с мышьяком, а также установлен барьер на сублимацию. Сублимационный барьер и энергия ковалентного взаимодействия атома q с соседями в первой координационной сфере составляют эффективную энергию активации десорбции: $E_{des}(q) = E_{dif}(q) + E_{sub}(q)$, которая является основной десорбционной характеристикой атома q . Получены следующие значения:

для GaAs $E_{Ga-Ga} = 1.1$ эВ, $E_{Ga-As} = 0.9$ эВ, $E_{Ga-2Ga} = 1.4$ эВ, $E_{Ga-As,Ga} = 1.3$ эВ, $E_{Ga-2As} = 1.2$ эВ, $E_{Ga-3Ga} = 1.4$ эВ, $E_{Ga-2Ga,As} = 1.4$ эВ, $E_{Ga-Ga,2As} = 1.3$ эВ, $E_{Ga-3As} = 1.2$ эВ, $E_{sub}(Ga) = 1.0$ эВ;

для InAs $E_{In-In} = 1.0$ эВ, $E_{In-As} = 0.8$ эВ, $E_{In-2In} = 1.3$ эВ, $E_{In-As,In} = 1.2$ эВ, $E_{In-2As} = 1.0$ эВ, $E_{In-3In} = 1.3$ эВ, $E_{In-2In,As} = 1.3$ эВ, $E_{In-In,2As} = 1.2$ эВ, $E_{In-3As} = 1.0$ эВ, $E_{sub}(In) = 1.0$ эВ.

Равновесное давление молекулярного мышьяка зависит от его концентрации на поверхности и скорости десорбции As_2 . Эти же характеристики определяют скорость ленгмюровского испарения. Концентрация молекулярного мышьяка определяется реакциями распада и образования As_2 , т. е. энергиями активации этих реакций. Энергии активации реакций оценивались из согласования модельных и экспериментальных результатов таких вычислительных экспериментов, как эпитаксия, испарение в равновесных условиях и ленгмюровское испарение. Из согласования результатов этих расчетов были выбраны параметры, характеризующие скорость десорбции As_2 : $E_{creat} = 3.0$ эВ, $E_{dec} = 1.2$ эВ, $E_{sub}(As_2) = 0.9$ эВ, где E_{creat} и E_{dec} — энергии активации реакций образования и распада молекулярного мышьяка соответственно. Предполагалось, что скорости реакций образования и распада молекулярного мышьяка одинаковы на поверхностях GaAs и InAs. На рис. 4 представлено согласование модельных и экспериментальных температурных зависимостей равновесного давления летучих компонентов для полупроводников GaAs и InAs. В таблице приведены основные события модели и их энергетические параметры.

С использованием компьютера Intel Core i7-6700 с частотой ядра 4 ГГц моделирование ленгмюровского испарения подложек GaAs и InAs размерами 40×40 нм занимало около 10 ч при температуре отжига $T = 900$ К и около 8 ч при $T = 1000$ К. Боль-

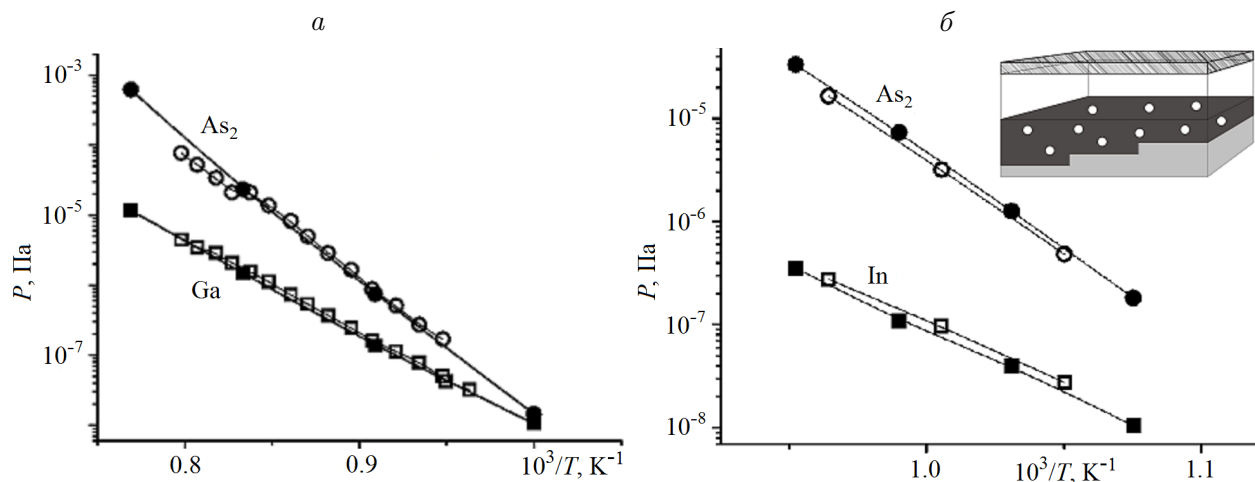


Рис. 4. Температурные зависимости равновесного давления: а — Ga и As_2 , б — In и As_2 над поверхностью раствора металл — мышьяк: Me — квадраты, As_2 — кружки, расчетные значения соответствуют черным значкам, экспериментальные [23] — незаштрихованным

Энергетические параметры основных событий модели

Параметр	Диффузия компонентов				Обменная диффузия		Растворение		Кристаллизация	
	Ga	In	As	As ₂	Ga	In	Ga	In	Ga	In
$E_a, \text{эВ}$	0.6	0.5	0.9	0.3	0.7	0.3	1.25	1.25	1.2	1.0
$K, \text{с}^{-1}$	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{10}	$5 \cdot 10^{10}$	10^{11}	$2 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{14}$

шая часть компьютерного времени счета определяется диффузией компонентов GaAs и InAs по поверхности и обменной диффузией мышьяка в жидком металле. Например, на поверхности размерами 40×40 нм при $T = 900$ К в течение 5 с модельного времени произошло $4.2 \cdot 10^9$ диффузионных скачков Ga, $1.9 \cdot 10^8$ диффузий As₂, $4.4 \cdot 10^7$ обменных диффузий мышьяка с жидким галлием. Число других элементарных событий в модели на несколько порядков ниже. Число событий, протекающих в модели, увеличивается с ростом температуры.

4. Результаты моделирования

Выбранный набор энергетических параметров использовался при моделировании высокотемпературных отжигов подложек GaAs и InAs. Рассматривались vicинальные поверхности с шириной террас $W = 40$ нм и расстоянием между ступенями $L = 20$ нм. Следует отметить, что расстояние между узлами сетки задается в модели в относительных единицах — параметрах кристаллической решетки алмаза. Размеры, приводимые в нанометрах, получаются умножением этих условных единиц на значение параметра решетки конкретного материала: $a_{\text{GaAs}} = 0.565$ нм, $a_{\text{InAs}} = 0.606$ нм. При моделировании ленгмюровского испарения GaAs и InAs наблюдались области конгруэнтного и неконгруэнтного испарения, что иллюстрируется зависимостью скорости десорбции от температуры Ga и As₂ на рис. 5, а и In и As₂ на рис. 5, б.

Переход от послойного к неконгруэнтному испарению определяет максимальную температуру конгруэнтного испарения T_c . Погрешность в определение T_c вносится флуктуациями скоростей десорбции металла и мышьяка во всем диапазоне температур отжига. Величина погрешности при оценке скорости десорбции мышьяка в два раза пре-

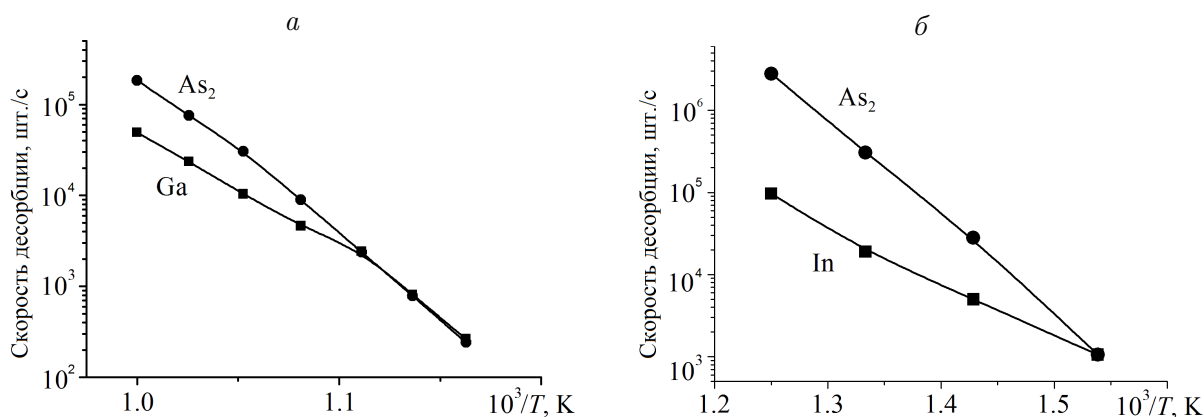


Рис. 5. Расчетные температурные зависимости скоростей десорбции Ga и As₂ (а), In и As₂ (б) при ленгмюровском испарении подложек GaAs(111)А и InAs(111)А, Ga и In — кружки, As₂ — квадратики. Ширина модельных подложек 40 нм, расстояние между ступенями 20 нм

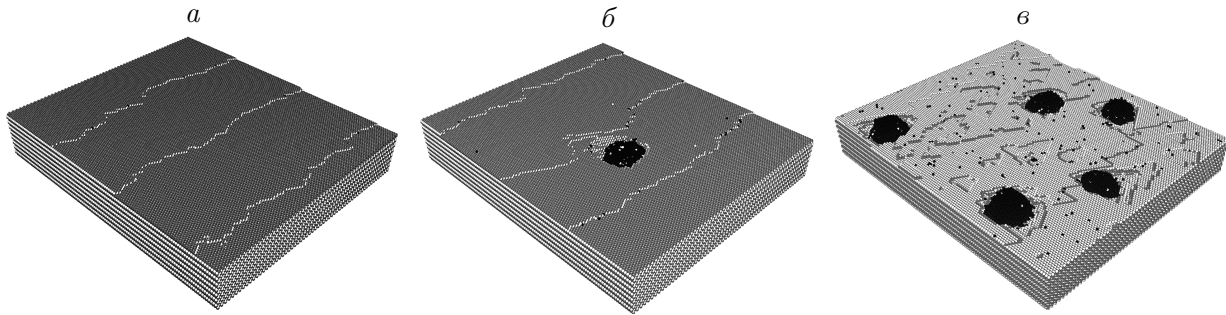


Рис. 6. Вид модельных подложек: GaAs(111)A (*a, б*) и GaAs(111)B (*в*) после отжига при температурах 880 К (*a*) и 975 К (*б, в*)

вышает погрешность скорости десорбции металла (Ga, In). Существенные колебания скорости испарения молекулярного мышьяка возникают из-за многостадийности процесса десорбции As_2 : выход атома As из подложки на поверхность, диффузия атомов As по поверхности, образование молекулы As_2 , возможный распад молекулы As_2 , десорбция As_2 . Следует отметить, что погрешность в определении скорости десорбции металла выше в области низких температур отжига. Величина абсолютной погрешности при определении T_c на рис. 5 составляет 5.5 К. Оценка погрешности, вносимой неточностью задания каждого из параметров модели в результаты моделирования, является трудоемкой задачей и выходит за рамки данного исследования. В качестве примера влияния параметров модели можно привести зависимость температуры конгруэнтного испарения от геометрических параметров подложки [24]. В данной работе выбрана минимальная ширина подложки ($W = 40$ нм), которая не искажает температуру конгруэнтного испарения.

Рассматривались две ориентации вицинальных подложек: (111)A и (111)B. Верхний слой поверхности (111)A состоит из элементов III группы полупроводника $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, а верхний слой поверхности (111)B — из элементов V группы. Температура конгруэнтного испарения на поверхности (111)B оказалась ниже, чем на (111)A, что соответствует эксперименту по ленгмюровскому испарению GaAs [3].

На рис. 6 представлены виды модельных подложек GaAs с ориентациями (111)A (*б, в*) и (111)B (*в*) после отжига при температурах ниже конгруэнтной (рис. 6, *a*) и выше конгруэнтной (рис. 6, *б, в*). Капли галлия на поверхности с ориентацией (111)A зарождались вблизи ступеней (рис. 6, *б*), так как в этой области концентрация поверхностных атомов галлия максимальна. На поверхности (111)B зарождение капель происходило в основном на точечных дефектах (рис. 6, *в*), которые случайно образовывались на поверхности модельных подложек в процессе отжига из-за высокой летучести мышьяка. Плотность капель галлия на поверхности (111)B оказалась больше, чем на (111)A при одинаковой температуре отжига, что также соответствует экспериментальным данным [25]. В процессе отжига наблюдалось движение капель по поверхности. Аналогичный результат получен для InAs.

Заключение

Реализована решеточная Монте-Карло модель ленгмюровского испарения полупроводников GaAs и InAs в программном комплексе SilSim3D. В работе представлены возможности одной из программ комплекса Substrate Generator, которая используется для

создания и просмотра модельных подложек, а также для анализа результатов вычислений. С помощью программы Substrate Generator созданы модельные объекты для проводимых вычислительных экспериментов. Оценивались входные энергетические параметры модели лэнгмюровского испарения GaAs и InAs. Были определены скорости кристаллизации Ga и In на границе раздела жидкий металл — кристаллическая подложка и скорости растворения подложек GaAs и InAs в жидких Ga и In соответственно. Проведена оценка энергий активации десорбции Ga, In, As₂ для систем GaAs и InAs. Определены области температур, в которых наблюдались процессы конгруэнтного и неконгруэнтного испарения подложек GaAs и InAs с ориентациями поверхностей (111)A и (111)B при высокотемпературных отжигах в вакуум. Показано, что температура конгруэнтного испарения на поверхности (111)B ниже, чем на (111)A. Образование капель металла на поверхности (111)A начиналось у границ ступеней вицинальных подложек, а на поверхности (111)B капли образовывались и располагались случайным образом по всей поверхности подложки. Полученные модельные результаты по лэнгмюровскому испарению GaAs согласуются с известными экспериментальными данными, а данные по испарению InAs являются предсказанием для будущих экспериментов.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-31-00120) и программы Президиума РАН (№ 00023).

Список литературы / References

- [1] **Spirkoska, D., Abstreiter, G., Fontcuberta i Morral, A.** GaAs nanowires and related prismatic heterostructures // *Semicond. Sci. Technol.* 2009. No. 24. P. 113119.
- [2] **Thelander, C., Martensson, T., Ohlsson, B. et al.** Single-electron transistors in heterostructure nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, No. 10. P. 2052–2054.
- [3] **Goldshtein, B., Stozak, D.J., Ban, V.S.** Langmuir evaporation from the (100), (111A), and (111B) faces of GaAs // *Surf. Science.* Vol. 57. 1976. P. 733–740.
- [4] **Alperovich, V.L., Akhundov, I.O., Rudaya, N.S. et al.** Step-terraced morphology of GaAs(001) substrates prepared at quasiequilibrium conditions // *Appl. Phys. Lett.* 2009. No. 94. P. 101908.
- [5] **Wang, X., Du, W., Yang, X. et al.** Self-catalyzed growth mechanism of InAs nanowires and growth of InAs/GaSb heterostructured nanowires on Si substrates // *J. of Crystal Growth.* 2015. No. 426. P. 287–292.
- [6] **Arthur, J.R.** Vapor pressures and phase equilibria in the Ga-As system // *J. Phys. Chem. Solids.* 1967. Vol. 28. P. 2257–2267.
- [7] **Jian-yun Shen, J., Chatillon, C.** Thermodynamic calculations of congruent vaporization in III–V systems; Applications to the In-As, Ga-As and Ga-In-As systems // *J. of Crystal Growth.* 1990. No. 106. P. 543–552.
- [8] **Хухрянский Ю.П., Веремьянина Л.Н., Крылова Л.В., Сысоев О.И.** Кинетика испарения мышьяка с открытой поверхности галлиевых растворов // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70, № 7. С. 1340–1341.
Khukhryanskii, Yu.P., Veremjanina, L.N., Krilova, L.V., Sisoiev, O.I. Kinetics of arsenic evaporation from the open surface of gallium solutions // *J. of Phys. Chem.* 1996. Vol. 70, No. 7. P. 1251–1252. (In Russ.)

- [9] **Хухрянский Ю.П.** Диффузионная модель процесса испарения летучего вещества из разбавленного раствора // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, № 10. С. 2634–2638.
Khukhryanskii, Yu.P. Diffusion model of volatile substance evaporation process from a dilute solution // J. of Phys. Chem. 1992. Vol. 66, No. 10. P. 2634–2638. (In Russ.)
- [10] **Heyn, C., Harsdorff, M.** Simulation of GaAs growth and surface recovery with respect to gallium and arsenic surface kinetics // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 235–239.
- [11] **Ishii, A., Kawamura, T.** Monte Carlo simulation of homoepitaxial growth on two-component compound semiconductor surfaces // Surf. Sci. 1999. Vol. 436. P. 38–50.
- [12] **Kazantsev, D., Akhundov, I., Karpov, A. et al.** Monte Carlo simulation of GaAs(001) surface smoothing in equilibrium conditions // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 333. P. 141–146.
- [13] **Zverev, A.V., Zinchenko, C.Yu., Shwartz, N.L., Yanovitskaja, Z.Sh.** A Monte Carlo simulation of the processes of nanostructures growth: The time-scale event-scheduling algorithm // Nanotechn. in Russia. 2009. Vol. 4, No. 3–4. P. 215–224.
- [14] **Карпов А.Н., Зверев А.В., Настовьяк А.Г. и др.** Решеточная модель Монте-Карло для изучения процессов формирования наноструктур // Вычисл. методы и программирование 2014. Т. 15, № 3. С. 388–399.
Karpov, A.N., Zverev, A.V., Nastovjak, A.G. et al. A lattice Monte Carlo model for nanostructure formation analysis // Comput. Approaches and Programming. 2014. Vol. 15, No. 3. P. 388–399. (In Russ.)
- [15] **Vasilenko, M.A., Neizvestny, I.G., Shwartz, N.L.** Formation of GaAs nanostructures by droplet epitaxy — Monte Carlo simulation // Comput. Materials Science. 2015. Vol. 102. P. 286–292.
- [16] **Popel, S.I.** Surface phenomena in melts. Cambridge Intern. Sci. Publ., 2003. 380 p.
- [17] **Кулиш У.М.** Определение энергии связи атомов бинарных соединений типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65, № 9. С. 2520–2523.
Kulish, U.M. Determination of binding energy of atoms the $A^{III}B^V$ and $A^{II}B^{VI}$ binary compounds // J. of Phys. Chem. 1991. Vol. 65, No. 9. P. 2520–2523. (In Russ.)
- [18] **Kittel, C.** Introduction to Solid State Physics. 6-th ed. John Wiley and Sons, 1986. 675 p.
- [19] **Pauling, L., Pauling, P.** Chemistry. W.H. Freeman and Co (Sd), 1975. 792 p.
- [20] **Gorokhov, V.A., Dedegkaev, T.T., Ilyin, Y.L. et al.** The investigation of P- and As diffusion in liquid Gallium // Cryst. Res. and Technol. 1984. Vol. 19. P. 1465–1468.
- [21] **Dedegkaev, T.T., Gorokhov, V.A., Ilyin, Y.L. et al.** The study of As- and Sb diffusion in indium melt // Cryst. Res. and Technol. 1986. Vol. 21. P. 95–97.
- [22] **Hall, R.N.** Solubility of III–V compound semiconductors in column III fluids // J. of the Electrochem. Soc. 1963. Vol. 5. P. 385–388.
- [23] **Pupp, C., Murray, J., Pottie, R.** Vapour pressures of arsenic over InAs(c) and GaAs(c). The enthalpies of formation of InAs(c) and GaAs(c) // J. of Chem. Thermodynam. 1974. Vol. 6. P. 123–134.
- [24] **Spirina, A.A., Nastovjak, A.G., Shwartz, N.L.** Influence of $A^{III}B^V$ substrate morphology on congruent temperature under Langmuir evaporation conditions // The 18 Intern. Conf. on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. 2017. P. 22–26.
- [25] **Kanjanachuchai, S., Euaruksakul, C.** Self-running Ga droplets on GaAs (111)A and (111)B surfaces // ACS Appl. Materials and Interfaces. 2013. Vol. 5. P. 7709–7713.

Lattice Monte Carlo model of Langmuir evaporation of $A^{III}B^V$ semiconductors

SPIRINA, ANNA A.^{1,2,*}, NASTOVJAK, ALLA G.¹, USENKOV, STANISLAV V.¹, SHWARTZ, NATALIYA L.^{1,2}

¹A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

²Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073, Russia

*Corresponding author: Spirina, Anna A., e-mail: spirina.anna.alex@gmail.com

Purpose. The aim of the work is to study the processes occurring during the Langmuir evaporation of $A^{III}B^V$ semiconductor substrates.

Methodology. The study of GaAs and InAs Langmuir evaporation was performed with the help of Monte Carlo simulation method. Simulation of high-temperature annealing was carried out on the basis of the SilSim3D software complex. The paper presents the abilities of the “Substrate Generator” software complex programs by which the model objects creation and the computing experiments results analysis were carried out. The four-component system, consisting of metal atoms (gallium or indium) in the solid and liquid phases and arsenic in the atomic and molecular form, was considered. The model takes into account the metal droplets formation and the processes of creation and dissociation of molecular arsenic. Each of the processes is characterized by its activation energy. The choice of the model parameters is based on the agreement between simulated and experimental temperature dependences of equilibrium pressure of semiconductor components and arsenic solubility in the liquid metal (gallium, indium) of GaAs and InAs systems over a wide temperature range.

Findings. For two surfaces orientations of the model substrates ((111)A and (111)B), the temperatures regions of congruent and incongruent evaporation were determined. It was shown that the temperature of congruent evaporation on the (111)B surface is lower than on (111)A. On the (111)A surfaces, droplet formation starts near the steps of the vicinal surfaces and on (111)B droplets are formed uniformly on the terraces.

Value. The obtained model results on the GaAs Langmuir evaporation agree with known experimental data. The results on InAs evaporation leads to the prediction for future experiments.

Keywords: simulation, lattice Monte Carlo model, semiconductors, evaporation.

Cite: Spirina, A.A., Nastovjak, A.G., Usenkov, S.V., Shwartz, N.L. Lattice Monte Carlo model of Langmuir evaporation of $A^{III}B^V$ semiconductors // Computational Technologies. 2018. Vol. 23, No. 6. P. 80–93. (In Russ.) DOI: 10.25743/ICT.2018.23.6.008.

Acknowledgements. This work was supported by the RFBR (grant No. 16-31-00120) and by the Programs of RAS No. 00023.

Received 18 January 2018