

УДК 538.971; 519.245

ФОРМИРОВАНИЕ КАПЕЛЬ ЗОЛОТА И ИХ ДВИЖЕНИЕ ПО ПОВЕРХНОСТИ Si(111): МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНТЕ-КАРЛО

© С. В. Кудрич¹, А. А. Спирина², Н. Л. Шварц^{1,2}¹Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20²Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: snegkyd@mail.ru

Представленная работа посвящена моделированию Монте-Карло движения капель расплава Au—Si по вицинальной поверхности Si(111) при осаждении золота на подложку из кремния. Рассмотрено поведение капель на поверхностях Si с ориентациями (100) и (111). Выяснено, что направленное движение капель Au—Si на вицинальной поверхности Si(111) обусловлено асимметрией латеральной границы раздела капля — подложка. Причиной асимметрии латеральной границы раздела на вицинальной поверхности Si(111) являются ступени. Движение капли происходит за счёт растворения кремниевой подложки в стремлении достичь равновесной концентрации расплава Au—Si в объёме капли. Проанализирована кинетика движения капель расплава Au—Si по поверхности кремния.

Ключевые слова: золото, Si(100), Si(111), моделирование, метод Монте-Карло.

DOI: 10.15372/AUT20220609

Введение. В настоящее время интерес к исследованию процессов формирования и движения металлических капель по полупроводниковой поверхности связан с их использованием в качестве катализаторов роста нанопроволок. Полупроводниковые нанопроволоки — перспективные элементы для создания приборов опто- и наноэлектроники, например фотоэлектронных устройств и солнечных элементов [1, 2]. Одним из механизмов роста нанопроволок является механизм пар — жидкость — кристалл с использованием металлических капель-катализаторов [3–5]. Получение нанопроволок возможно на основе кремния [6–9]. Существует множество металлических катализаторов роста нанопроволок, но основным материалом является золото. Преимущества золота заключаются в его химической стабильности, низкой температуре эвтектики со сравнительно высокой растворимостью кремния в золоте и низким равновесным давлением при повышенных температурах [7]. Для роста нанопроволок часто используют поверхность Si(111), так как большинство полупроводниковых нанопроволок растёт в направлении $\langle 111 \rangle$. В процессе роста важно управлять размером, структурой и расположением нанопроволок. Поэтому необходимо контролировать форму и поведение металлических капель, которые являются катализаторами роста нанопроволок.

Ранее было замечено, что при некоторых условиях капли металла могут направленно двигаться по поверхности подложки [10, 11]. Недавно обнаружено, что при осаждении золота на кремниевую подложку образуются золотые капли, которые в некотором диапазоне температур имеют направленное движение на поверхности Si(111) [12, 13]. Предполагается, что движущая сила золотых капель связана с соблюдением объёмного химического равновесия системы Au—Si и правильного соотношения поверхностных и межфазных энергий. В [14] экспериментально показано различное поведение капель золота на поверхностях Si(111) и Si(100) в широком диапазоне температур. Проведённые исследования по

осаждению золота на поверхность Si(111) при высоких температурах продемонстрировали интенсивную диффузию атомов золота в объём кремния [14]. Было обнаружено, что при температурах выше 900 °С эта диффузия осуществляется в основном по обменному механизму: атомы золота замещают атомы кремния в кристаллической решётке подложки.

Несмотря на повышенный интерес к поведению капель золота на кремниевых подложках, их движение по поверхности рассматривалось только экспериментально. В работах [12, 13] предложено качественное объяснение причины движения капель. Однако до сих пор нет строгого теоретического описания этого явления. Аналитически эта задача до сих пор не решена, так как движение капли, представляющей расплав Au—Si, определяется целым рядом микроскопических процессов, которые сложно описать системой уравнений. Описание процессов движения капель Au—Si на атомарном уровне возможно с помощью моделирования методом Монте-Карло. Поэтому важным является сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными [12–14], позволяющее выявить механизм движения капель.

Цель представленной работы — оценка энергий активаций основных процессов, ответственных за формирование и движение капель, и анализ кинетики движения золотых капель по поверхности кремниевой подложки.

Данная работа посвящена моделированию методом Монте-Карло движения золотых капель по вицинальной поверхности Si(111). Метод Монте-Карло позволяет рассмотреть процессы формирования и движения капель золота по поверхности кремния на микроскопическом уровне. В ходе моделирования проведена оценка энергий активаций основных процессов, ответственных за формирование и движение капель.

Модель Монте-Карло. Для изучения процессов формирования и движения капель золота по поверхности кремния на атомарном уровне в данной работе использовалось моделирование методом Монте-Карло в программном комплексе SilSim3D [16]. Рассматривались поверхности кремния с ориентациями (100) и (111). В модель Монте-Карло движения капель золота по кремниевой подложке были заложены следующие физические представления. В процессе осаждения золота на кремниевую подложку атомы Au диффундируют по поверхности и собираются в трёхмерные кластеры. При температуре выше 630 К кластеры образуют капли расплава Au—Si [17]. Следуя работе [13], мы предполагаем, что капля вынуждена растворять кремний в стремлении к равновесной концентрации расплава Au—Si при данной температуре. В процессе осаждения золота объём капли увеличивается. Таким образом, концентрация Si в расплаве Au—Si становится неравновесной и капле требуется растворять подложку Si для достижения равновесного состава расплава. Направление движения капли определяется анизотропией травления золотом кремниевой подложки [13].

При моделировании осаждения золота на поверхность кремния рассматривалась 3-компонентная система: твёрдый кремний — Si(s), жидкий кремний — Si(l), золото — Au. Элементарные события модели схематично изображены на рис. 1, *a* и включают в себя: адсорбцию атомов золота, поверхностную диффузию всех частиц, растворение кремния в золоте, диффузию растворённого кремния в объёме золота и кристаллизацию жидкого кремния на границе раздела капля — подложка. На рис. 1, *b* представлено схематичное изображение движения капли золота по вицинальной поверхности Si(111).

При взаимодействии золота с твёрдым кремнием происходит растворение твёрдого кремния и появление жидкого кремния ($\text{Si(s)} + \text{Au} \rightarrow \text{Si(l)} + \text{Au}$). Диффузия кремния в жидкой фазе носит обменный характер ($\text{Si(l)} + \text{Au} \rightarrow \text{Au} + \text{Si(l)}$). Кристаллизация жидкого кремния на границе раздела Si(s) — Au при взаимодействии с твёрдым кремнием осуществлялась с помощью реакции $\text{Si(s)} + \text{Si(l)} \rightarrow \text{Si(s)} + \text{Si(s)}$. Вероятность каждой реакции зависит от двух параметров: энергии активации E_a и предэкспоненциального фактора K .

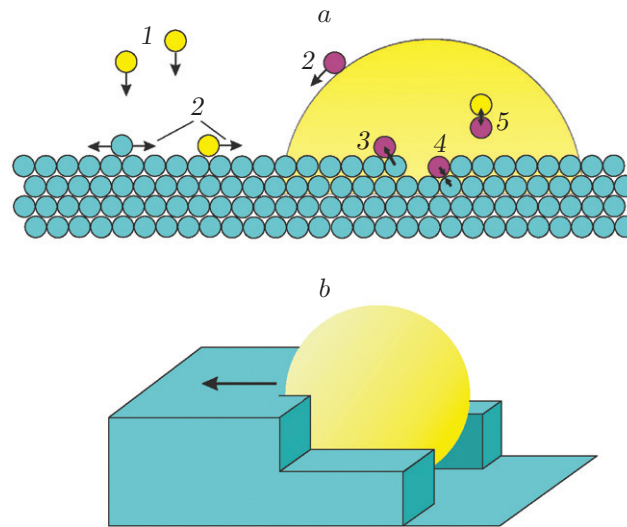


Рис. 1. Растворение подложки каплей: *a* — схематичное изображение атомарных процессов, заложенных в модель формирования и движения капель золота (1 — адсорбция Au, 2 — диффузия атомов Au и Si, 3 — растворение Si(s) в Au, 4 — кристаллизация Si(l), 5 — обменная диффузия Si(l) и Au), *b* — схематичное изображение движения капли относительно ступени. Au — светло-серый цвет, Si(s) — серый, Si(l) — чёрный

Для заданных значений параметров обменной диффузии энергии активации и предэкспоненциальные коэффициенты растворения и кристаллизации кремния оценивались путём подбора экспериментальных [17] и расчётных температурных зависимостей равновесной концентрации кремния в сплаве Au—Si. Методика оценки энергий активации и значений предэкспоненциальных коэффициентов описана в [18].

В модели учтено изменение поверхностного натяжения капли и смачиваемости подложки каплей при изменении концентрации кремния в расплаве Au—Si. Следует отметить, что в эксперименте формирование кластеров происходит после начального осаждения Au. Осаждение золота до 1 монослоя (МС) приводит к реконструкции поверхностей [19, 20]. Поверхностная реконструкция в нашей модели явно не рассматривалась, однако её учёт происходил за счёт понижения энергии активации поверхностной диффузии адатомов Au и Si по такой поверхности. Так как в нашей модели осаждённое золото не тратится на реконструкцию, зарождение кластеров золота происходит при осаждении дозы менее 1 монослоя (МС). Таким образом, при сопоставлении модельной и экспериментальных осаждённых доз золота следует принимать во внимание дополнительный монослой золота. В представленной модели процесс десорбции золота и кремния не учитывался. В соответствии с экспериментом предполагалось, что в температурном диапазоне 650–900 К золото и кремний не испаряются [13, 21].

Результаты моделирования. Прежде чем моделировать движение капель золота по вицинальной поверхности Si(111), мы рассмотрели поведение капель при осаждении золота на сингулярную поверхность кремния с ориентациями (111) и (100). Диапазон температур 700–900 К и скорость осаждения золота $6,5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ МС/с были выбраны в соответствии с экспериментальными данными [12]. При осаждении одинаковой дозы золота при температуре 800 К на сингулярные подложки Si(111) и Si(100) образуются капли, которые представляют собой расплав Au—Si (рис. 2, *a*, *b*). Форма капель зависит от ориентации поверхности подложки. На рис. 2, *a* показано, что на поверхности Si(100) капля

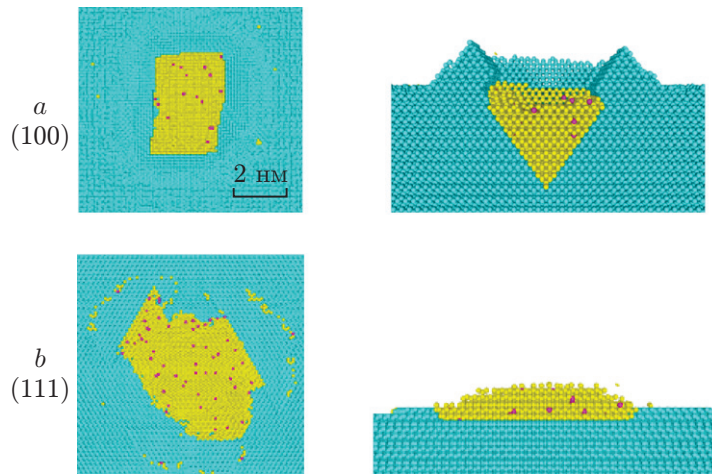


Рис. 2. Влияние ориентации подложки на морфологию ямки травления: вид сверху (левая колонка) и поперечное сечение (правая колонка) фрагментов сингулярных Si(100) (a) и Si(111) (b) поверхностей при одинаковой осаждённой дозе золота. $T = 800$ К

принимает почти квадратную форму. На поверхности Si(111) капля имеет округлую форму (см. рис. 2, b).

Поведение капель Au различается на поверхностях Si(111) и Si(100). На поверхности Si(100) капля золота травит подложку вглубь, формируя пирамидальную ямку травления, в то время как на поверхности (111) капля практически не протравливает подложку вглубь в соответствии с экспериментом [12]. Различная форма ямок связана с анизотропией травления поверхностей. Поверхность Si(100) легче растворяется жидким золотом, чем Si(111). Это объясняется тем, что на поверхности (111) атомы Si связаны сильнее. В процессе растворения подложки каплей жидкий кремний может попасть на поверхность подложки и кристаллизоваться при взаимодействии с твёрдым кремнием. Диффузия адатомов кремния по поверхности приводит к росту кремниевого бортика вокруг капли, который наблюдался и экспериментально [12]. Вышедший кремний образует стабильные грани {111}. На поверхности Si(100) бортик довольно высокий и имеет пирамидальную форму (см. рис. 2, a), а на поверхности Si(111) формируется бортик высотой в 1 бислой (см. рис. 2, b). На сингулярных поверхностях боковые грани, образующиеся на границе раздела капля — кристалл, полностью симметричны. В этом случае движение капли не наблюдается. Отсутствие движения капель по сингулярной поверхности согласуется с экспериментом [12].

Наличие ступенек на вицинальной поверхности приводит к асимметрии боковой границы раздела капля — кристалл. Именно асимметрия латеральной границы капля — кристалл вызывает направленное движение капли золота по поверхности Si(111). Однако наличие ступенек на вицинальной поверхности Si(100) не приводит к движению капли, так как для этой ориентации поверхности высота вицинальной ступеньки мала по сравнению с глубиной ямок травления на границе капля — подложка, и асимметрия границы раздела, возникшая из-за ступеньки, незначительна.

Для моделирования движения капель золота по поверхности кремния использовались вицинальные подложки Si(111) с углом разориентации 1,2; 2,3 и 4,7°, что соответствует ширине террас 15, 8 и 4 нм. В экспериментах [22] было замечено, что при осаждении золота на вицинальной поверхности Si(111) плотность адатомов Au у ступеней выше, чем на террасе, поэтому трёхмерные островки золота зарождаются преимущественно на ступенях. Наша модель согласуется с данным утверждением. При осаждении золота капли

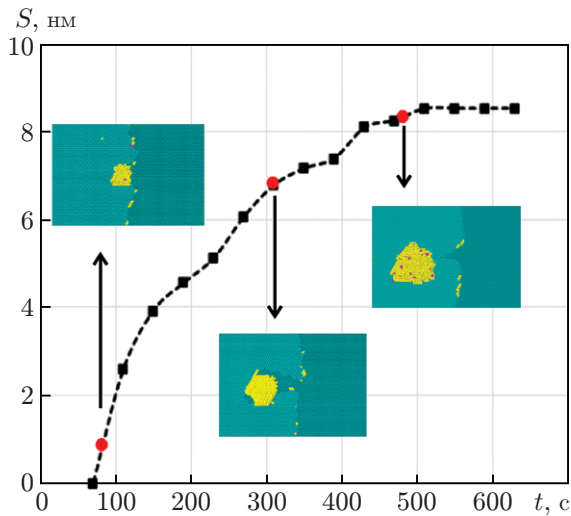


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость пройденного каплей пути от времени по вицинальной поверхности с углом разориентации $1,2^\circ$ при температуре 800 К, скорость осаждения Au — $6,5 \cdot 10^{-4}$ МС/с. Фрагменты видов поверхности с каплей в разные моменты времени отмечены стрелками

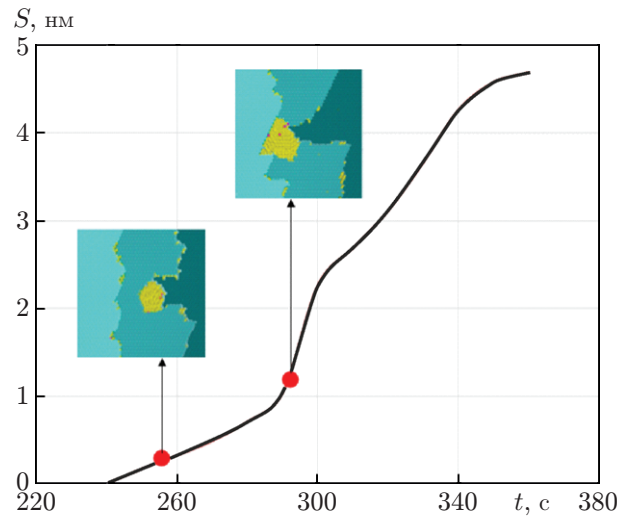


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость пройденного каплей пути от времени осаждения золота. Угол разориентации поверхности Si(111) — $2,3^\circ$; скорость осаждения Au — $6,5 \cdot 10^{-4}$ МС/с, $T = 750$ К. Фрагменты видов поверхности с каплей в разные моменты времени отмечены стрелками

зарождаются у ступеней. Движение капель наблюдается в сторону вышележащих ступеней и связано с растворением подложки кремния в стремлении к установлению равновесной концентрации кремния в расплаве Au—Si. Наличие ступени на вицинальной поверхности приводит к асимметрии латеральной границы раздела капля — кристалл и направленному движению капель. На рис. 3 представлен график зависимости пройденного каплей пути от времени. В процессе движения капля золота растворяет кремний и оставляет позади себя след. Подобный след наблюдается и экспериментально [13]. Направленное движение капли прекращается, когда она отрывается от ступени и выходит на террасу. При этом все латеральные фасетки оказываются симметричными. Со временем капля золота увеличивается в размере и растворяет боковую границу раздела капля — кристалл во все стороны, оставляя центр масс капли неподвижным. Следует отметить, что не все капли отрываются от ступени и прекращают движение. Капли, которые на протяжении своего движения имеют след, получают возможность направленного движения. При пересечении ступени скорость движения капли изменяется (рис. 4). В процессе движения капли по террасе её скорость остаётся постоянной. В интервале времени, соответствующем пересечению ступени, скорость движения капли увеличивается.

На характер движения капель золота по кремниевой подложке влияет угол разориентации поверхности. Угол разориентации поверхности определяет ширину террасы и соответственно плотность ступеней, от которой зависит вероятность направленного движения капель: чем больше угол разориентации, тем выше плотность ступеней. Угол разориентации поверхности влияет и на время зарождения капель. На рис. 5 изображена зависимость пройденного каплей пути от времени осаждения золота по поверхностям с разными углами разориентации. Из рисунка видно, что начальная скорость капель примерно одинакова

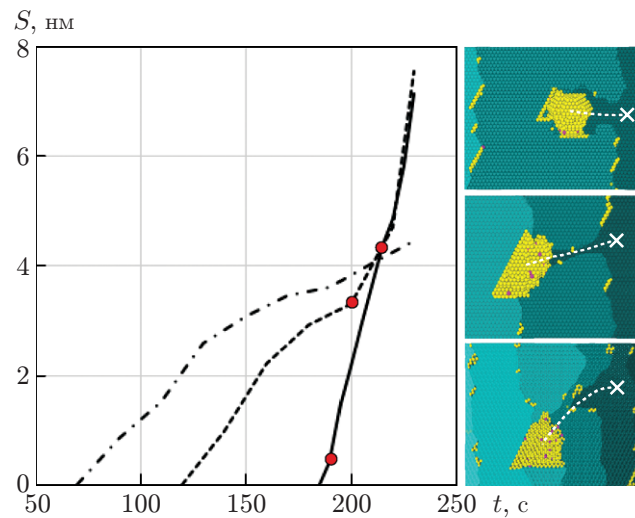


Рис. 5. Зависимости пройденного каплей пути от времени осаждения золота по поверхностям с углами разориентации $1,2^\circ$ (штрихпунктирная кривая), $2,3^\circ$ (пунктирная) и $4,7^\circ$ (сплошная), $T = 800$ К. Точками отмечены моменты времени пересечения каплей вышележащей ступени. На фрагментах отображены поверхности на момент времени $t = 230$ с, крестиком отмечено положение капли перед началом движения

для трёх поверхностей. Однако время, соответствующее началу движения капель, отличается для различных углов разориентации поверхности. В процессе осаждения атомы Au накапливаются у ступеней и только после образования зародыша критического размера формируются капли. На поверхности с большей разориентацией плотность ступеней выше и, следовательно, требуется большая осаждённая доза золота для зарождения капель и начала их движения. Это приводит к задержке движения капель на поверхностях с большим углом разориентации. Этот результат является модельным и связан с тем, что реконструкция реальной поверхности на начальной стадии осаждения золота явно не учитывалась. Скорость капли резко увеличивается в тот момент, когда она достигает соседней ступени. Это происходит за счёт ускоренного травления шероховатостей вышележащей ступени. Аналогичный эффект наблюдался при движении капель металла при лэнгмюровском испарении подложек A^3B^5 [23]. К моменту времени 230 с на поверхности с углом разориентации $1,2^\circ$ капля (см. рис. 5) не успевает пересечь вторую ступень и движется в течение рассматриваемого промежутка времени без значительного изменения скорости. На поверхности с углом разориентации $2,3^\circ$ при пересечении следующей ступени в момент времени $t = 200$ с наблюдается заметное увеличение скорости капли, а с углом разориентации $4,7^\circ$ за 45 с капля успевает пересечь две вышележащие ступени. Из зависимости пройденного каплей пути от времени видно, что скорость капли на поверхности с узкими террасами выше, чем на поверхности с широкими террасами. Следует отметить, что увеличение средней скорости движения капли при увеличении угла разориентации может быть связано с малыми размерами модельных капель. След за каплями малых размеров со временем зарастает, поэтому асимметрия в высоте латеральной границы капля — подложка остаётся постоянной, что обеспечивает неизменность скорости капли при движении по террасам, в то время как при достижении каждой последующей ступени скорость возрастает.

Скорость движения капель золота по поверхности Si определяется скоростью растворения поверхности расплавом Au—Si. Поскольку скорость растворения капель подложки

увеличивается при возрастании температуры, то с повышением температуры возрастает и скорость движения капель.

Заключение. В данной работе представлены результаты моделирования методом Монте-Карло движения золотых капель по вицинальной поверхности Si(111). Рассмотрено поведение капель на поверхностях Si с ориентациями (100) и (111). На сингулярной и вицинальной поверхностях Si(100) капли не движутся, а травят под собой подложку, формируя глубокую пирамидальную ямку травления. На поверхности Si(111) капли практически не травят подложку вглубь, травление происходит в латеральных направлениях. Движение капель Au—Si было обнаружено только на вицинальной поверхности Si(111). Капли движутся в сторону вышележащих ступеней в направлении $\langle 110 \rangle$. Выяснено, что направленное движение капель обусловлено асимметрией латеральной границы раздела капля — подложка. Причиной асимметрии латеральной границы раздела на вицинальной поверхности Si(111) являются ступени. В процессе моделирования была проанализирована кинетика движения капель по поверхности кремния. Показано, что при движении капли по террасе её скорость практически постоянна, а при пересечении вышележащей ступени скорость значительно увеличивается. Проведён анализ зависимости средней скорости капель от температуры. Показано, что скорость капель увеличивается с ростом температуры.

Результаты, полученные в ходе моделирования методом Монте-Карло, качественно соответствуют экспериментам [12, 13] и позволяют объяснить все экспериментально наблюдаемые особенности движения капель. Отметим, что моделирование проводилось на подложках малых размеров и это позволило сократить время счёта. Анализ результатов моделирования подтверждает гипотезу о том, что причиной движения капель золота по поверхности Si(111) при осаждении золота является растворение подложки в стремлении расплава Au—Si к равновесной концентрации кремния в объёме капли. Моделирование показало, что направленное движение капель связано с асимметрией латеральной границы раздела капля — подложка из-за наличия вицинальных ступеней.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0242-2021-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kempa T. J., Tian B., Kim D. R. et al.** Single and tandem axial p-i-n nanowire photovoltaic devices // *Nano Lett.* 2008. **8**, N 10. P. 3456–346.
2. **Sun K., Kargar A., Park N. et al.** Compound semiconductor nanowire solar cells // *IEEE Journ. Selected Topics in Quant. Electron.* 2011. **17**, N 4. P. 1033–1049.
3. **Wagner A. R., Ellis S. W.** Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // *Appl. Phys. Lett.* 1964. **4**, Iss. 5. P. 89–90.
4. **Fortuna S. A., Li X.** Metal-catalyzed semiconductor nanowires: A review on the control of growth directions // *Semiconductor Sci. and Technol.* 2010. **25**, N 2. 024005.
5. **Настовьяк А. Г., Неизвестный И. Г., Шварц Н. Л., Шеремет Е. С.** Механизмы формирования нановискеров (моделирование методом Монте-Карло) // *Автометрия.* 2009. **45**, № 4. С. 72–79.
6. **Puglisi R. A., Bongiorno C., Borgh G. et al.** Study on the physico-chemical properties of the Si nanowires surface // *Nanomaterials.* 2019. **9**, N 6. 818. DOI: 10.3390/nano9060818.
7. **Schmidt V., Wittemann J. V., Gosele U.** Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires // *Chem. Rev.* 2010. **110**, N 1. P. 361–388.
8. **Rathi S. J., Smith D. J., Drucker J.** Guided VLS growth of epitaxial lateral Si nanowires // *Nano Lett.* 2013. **13**, N 8. P. 3878–3883.

9. **Schubert L., Werner P., Zakharov N. D. et al.** Silicon nanowhiskers grown on $\langle 111 \rangle$ Si substrates by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2004. **84**, N 24. P. 4968–4970.
10. **Tersoff J., Jesson D. E., Tang W. X.** Running droplets of gallium from evaporation of gallium arsenide // *Science*. 2009. **324**, N 5924. P. 236–238.
11. **Kanjanachuchai S., Euaruksakul C.** Self-running Ga droplets on GaAs (111) A and (111) B surfaces // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2013. **5**, N 16. P. 7709–7713.
12. **Curiotto S., Leroy F., Cheynis F., Müller P.** Surface-dependent scenarios for dissolution-driven motion of growing droplets // *Sci. Rep.* 2017. **7**, N 1. P. 1–11.
13. **Curiotto S., Leroy F., Cheynis F., Müller P.** Self-propelled motion of Au–Si droplets on Si (111) mediated by monoatomic step dissolution // *Surf. Sci.* 2015. **632**. P. 1–8.
14. **Ressel B., Prince K. C., Heun S., Homma Y.** Wetting of Si surfaces by Au–Si liquid alloys // *Journ. Appl. Phys.* 2003. **93**, N 7. P. 3886–3892.
15. **Kosolobov S., Nazarikov G., Sitnikov S. et al.** Real-time observation of self-interstitial reactions on an atomically smooth silicon surface // *Surf. Sci.* 2019. **687**. P. 25–33.
16. **Зверев А. В., Зинченко К. Ю., Шварц Н. Л., Яновицкая З. Ш.** Монте-Карло моделирование процессов роста наноструктур с алгоритмом планирования событий на шкале времени // *Российские нанотехнологии*. 2009. **4**. С. 85–93.
17. **Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L.** Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, 1990. DOI: 10.1002/adma.19910031215.
18. **Спирина А. А., Настовьяк А. Г., Усенков С. В., Шварц Н. Л.** Решёточная Монте-Карло модель ленгмюровского испарения полупроводников $A^{III}B^V$ // *Вычислительные технологии*. 2018. **23**, № 6. С. 80–93.
19. **Plass R., Marks L. D.** Submonolayer Au on Si (111) phase diagram // *Surf. Sci.* 1997. **380**, N 2-3. P. 497–506.
20. **Bondarenko L. V., Mihalyuk A. N., Tupchaya A. Y. et al.** Au-induced reconstructions of the Si(111) surface with ordered and disordered domain walls // *Phys. Rev. B*. 2020. **101**. 075405.
21. **Rota A., Martinez-Gil A., Agnus G. et al.** Au island growth on a Si (111) vicinal surface // *Surf. Sci.* 2006. **600**, N 6. P. 1207–1212.
22. **Hibino H., Watanabe Y.** Arrangement of Au–Si alloy islands at atomic steps // *Surf. Sci.* 2005. **588**, N 1-3. P. L233-L238.
23. **Hilner E., Zakharov A. A., Schulte K. et al.** Ordering of the nanoscale step morphology as a mechanism for droplet self-propulsion // *Nano Lett.* 2009. **9**. P. 2710–2714.

Поступила в редакцию 23.09.2022

После доработки 12.10.2022

Принята к публикации 21.10.2022