

УДК 532.6

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ МОЛЕКУЛЯРНО–ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО–ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ АТОМНОГО ПУЧКА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ\*

**М.Ю. Пушкарь, В.В. Дронников**  
Тверской государственный университет,  
*кафедра теоретической физики*

На основе изотермической молекулярной динамики моделировался процесс эпитаксиального роста наноструктур на твердой поверхности при молекулярно-лучевой эпитаксии. Энергия атомного пучка составляла 3–5 эВ (в расчете на один атом), что в десять раз превышает энергию теплового движения, но на три порядка меньше энергии ионов, используемых в процессах низкоэнергетической ионной имплантации. Установлено, что при эпитаксиальном росте наноструктур на твердой поверхности формируются слоистые плотноупакованные структуры. Проведен сравнительный анализ формы и условий формирования таких структур в молекулярно–динамических экспериментах на модельных лэннард-джонсовских системах при молекулярно–лучевой эпитаксии и кристаллизации нанокпель.

**Введение.** Процессы эпитаксиального роста наноструктур на твердой поверхности вызывают в настоящее время большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Эпитаксия из газовой фазы является одним из перспективных способов получения тонких пленок, применяющихся в процессе изготовления различных полупроводниковых устройств. Свойства наноструктур, полученных в результате эпитаксиального роста, зависят от различных параметров, таких как температура подложки, энергия атомного пучка, частота испускания атомов источником.

Эпитаксия подразделяется на физическую и химическую (хемозэпитаксию) [1; 2]. В последнем случае эпитаксиальный слой на подложке получается при разложении летучего соединения, например летучего соединения кремния. Физическая эпитаксия может рассматриваться как частный случай гетерогенной конденсации на твердой поверхности. Ранее хемозэпитаксия находила более широкое применение. Однако в последние годы все больший интерес проявляется к молекулярно–лучевой эпитаксии [3]. Этот метод перспективен не только для технологий микроэлектроники, но и для наноэлектроники [1–3]. Как правило, в качестве источника атомного пучка используется испарители [2], однако имеются отдельные работы [4], в которых в качестве источника атомов используются специальные ускорители. По-видимому, использование ускорителей тяжелых частиц более перспективно при распространении метода молекулярно–лучевой эпитаксии на наноразмерный уровень.

\* Работа выполнена под руководством доктора физ.-мат наук, профессора В.М. Самсонова.

Вместе с тем, даже традиционные установки для молекулярно–лучевой эпитаксии (с испарителями) достаточно дороги. В связи с этим, в нашей стране имеются лишь две таких установки французского производства – в Санкт-Петербурге и в Новосибирске. Сложность осуществления процесса молекулярно–лучевой эпитаксии в лабораторных условиях делает особенно актуальным решение проблемы адекватного воспроизведения указанных процессов в компьютерных, в том числе и молекулярно-динамических экспериментах. Эта задача является весьма сложной, в связи с этим число работ, посвященных молекулярно-динамическому моделированию процесса молекулярно-лучевой эпитаксии, является весьма ограниченным [6].

В макроскопической электронике и материаловедении ускорители тяжелых частиц (ионов) уже достаточно широко применяются для обеспечения процессов ионной имплантации [5]. Используемые энергии частиц варьируются в достаточно широких пределах: от 1 КэВ до 1 ГэВ. Низкоэнергетические пучки отвечают глубине проникновения имплантируемых атомов порядка долей мкм, а высокоэнергетические – до 1 мкм и более. В последнем случае начинают заметно проявляться процессы распыления атомов мишени. Следовательно, процессы молекулярно-лучевой эпитаксии, тем более на наноразмерном уровне, должны протекать при энергиях, отвечающих низкоэнергетической ионной имплантации. В связи с этим, в данной работе воспроизводились пучки, отвечающие энергии частиц 3–5 эВ, что согласуется с величиной энергии пучка, принятой в работе [6].

Одним из интересных объектов, полученных методом самосборки атомов на твердой поверхности, является так называемая германиевая пирамида [3; 7; 8]. Интерес к таким объектам связан с перспективами их применения в качестве наноразмерных полупроводниковых элементов (квантовых точек). В наших предыдущих работах [9–11] мы обратили внимание на корреляцию между углом, который образует сторона пирамиды с ее основанием (приблизительно  $20^\circ$ ) и равновесным краевым углом смачивания, который формирует капля собственного расплава на поверхности кристалла ( $20^\circ$ – $30^\circ$  согласно [12]). Указанная корреляция подтверждает достаточно очевидную взаимосвязь между гетерогенной конденсацией и условиями смачивания, а также свидетельствует о том, что пирамидоподобные структуры могут быть получены не только методом эпитаксиального роста, но и при кристаллизации нанокapель на твердой поверхности. Результаты, представленные в работах [9–11], подтверждают сделанный вывод. Кроме того, в [9–11] нами было показано, что пирамидоподобные структуры формируются при кристаллизации нанокapель простого леннард-джонсовского флюида. Иными словами, наличие пространственно-ориентированных связей, характерных для Si и Ge, не является необходимым условием формирования пирамидоподобных структур.

К настоящему времени нами разработана молекулярно-динамическая программа, позволяющая непосредственно моделировать процесс молекулярно-лучевой эпитаксии. Имеющийся вариант программы

предназначен для моделирования леннард-джонсовских систем. В дальнейшем планируется расширение возможностей этой программы, в частности, добавление возможности использования более специфических потенциалов, таких как потенциал Терсоффа [13] и потенциал Стиллинджера–Вебера [14], предложенных специально для Ge.

Результаты данной работы подтверждают исходное допущение о сходстве наноструктур, получаемых при кристаллизации нанокapлеи и при процессах эпитаксиального роста. Однако выявлены также существенные различия, обусловленные, прежде всего, неравновесным характером структур, получаемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

**Формулировка проблемы и метод исследования.** При моделировании процессов формирования наноструктур в результате кристаллизации нанокapлеи нами использовалась молекулярно-динамическая программа, разработанная ранее В.В. Дронниковым, и описанная в ряде наших предыдущих статей [15; 16].

Начальная конфигурация отвечает сферической нанокapлеи, помещенной в силовое поле твердой поверхности. Ее эволюция в условиях постепенного понижения температуры отвечает растеканию, совмещенному с процессом кристаллизации. Одна из конечных конфигураций, демонстрирующая слоистую пирамидоподобную структуру представлена на рис. 1.

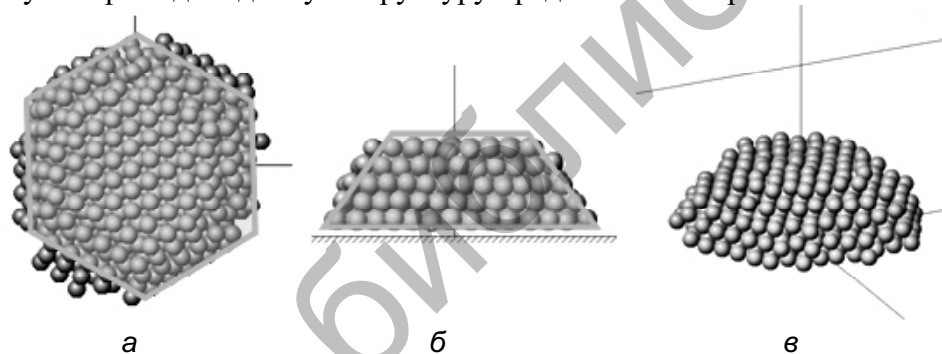


Рис. 1. Конечная конфигурация наночастицы из  $N=3000$  атомов, полученная путем кристаллизации нанокapлеи. Температура постепенно понижалась от  $T^*=0.65$  до  $T^*=0.20$  за 10000 временных шагов. Конфигурации: *а* – вид сверху, *б* – вид спереди, *в* – вид сбоку

Молекулярно-динамическая программа для моделирования процесса молекулярно-лучевой эпитаксии имеет примерно ту же «основную петлю», но отвечает иной начальной конфигурации и иным граничным условиям. Из некоторого источника (трубки) испускается поток атомов заданной плотности и заданной энергии (рис. 2). В дальнейшем предполагается обеспечить возможность ориентации пучка под произвольным углом к подложке. В данной работе указанный угол отвечает нормальному направлению пучка. Подложка и источник располагаются в вакуумированном контейнере. В

дальнейшем часть этого контейнера, показанная на рис. 2, рассматривается в качестве открытой термодинамической системы, т.е. атомы, отражающиеся от подложки и покидающие рассматриваемую область, исключаются из рассмотрения.

В данной работе соотношение между средней энергией теплового движения атомов в эпитаксиальной структуре, отвечающее температуре термостатируемой подложки, примерно в 10 раз меньше энергии пучка. Таким образом, воспроизводимая в данной работе ситуация отвечает случаю, когда в качестве источника атомного пучка используется ускоритель.



Рис. 2. Схематическое изображение установки для моделирования процесса молекулярно-лучевой эпитаксии

**Результаты моделирования и обсуждение.** Моделирование межатомного взаимодействия нами проводилось при использовании потенциала Леннарда–Джонса [17]. На рис. 3 приведена конечная конфигурация наноструктуры на твердой поверхности, полученная методом молекулярно-лучевой эпитаксии из атомного пучка. Нетрудно заметить, что четыре нижних монослоя представляют собой упорядоченную слоистую структуру. В то же время следует отметить, что основание (нижний монослой) этой наноструктуры не обладает какой-либо выраженной правильной формой. Структурные образования, находящиеся выше четвертого монослоя не имеют ни выраженной правильной огранки, ни кристаллической упорядоченности.

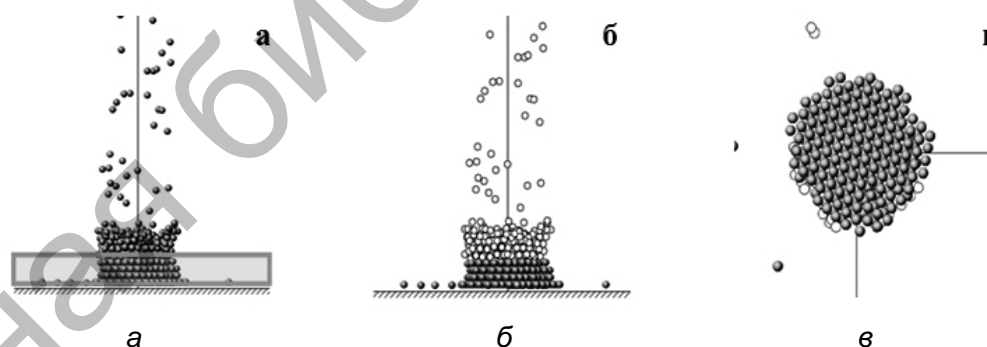


Рис. 3. Конфигурация наночастицы из  $N=1000$  атомов, полученной за 10000 временных шагов ( $T^*=0.4$ ). Диаметр источника – 10 атомных диаметров, интервал испускания – 10 временных шагов. а – вид сбоку (конечная конфигурация), б – выделенные монослои, формирующие пирамидоподобную структуру, в – вид снизу на первый монослой

Аналогичные результаты были получены группой иностранных исследователей в [6] применительно к результатам моделирования с использованием потенциала Терсоффа [13]. Авторы [6] также сделали вывод о

том, что форма и упорядоченность полученных наноструктур зависят от выбранного потенциала межатомного взаимодействия: например, при использовании потенциала Стиллинджера–Вебера [14], получалось достаточно большое (14) количество упорядоченных эпитаксиальных слоев.

По нашему мнению, неупорядоченные слои отвечают условиям, при которых корреляция между атомами верхнего слоя и атомами подложки исчезает, и термостатирование вышележащих слоев за счет термостатирования подложки уже не может быть обеспечено. В дальнейшем моделировался рост наноструктур лишь в области высот, для которых в компьютерных экспериментах наблюдалась высокая степень упорядоченности, отвечающая процессу эпитаксиального роста.

К интересным результатам можно отнести зависимость упорядоченности наноструктур от температуры подложки (рис. 4): при понижении температуры упорядоченность уменьшается. На первый взгляд, это представляется парадоксальным. Однако похожие результаты были получены нами для случаев «быстрого» и «медленного» (1000 и 10000 временных шагов соответственно) охлаждения [9]. Следовательно, уменьшение упорядоченности с понижением температуры обуславливается неравновесным характером получаемых структур.

Следует также отметить зависимость формы наноструктур, полученных на твердой поверхности, от диаметра испускающей трубы. На рис. 5 приведены конечные конфигурации наноструктур, причем разница диаметров испускающей трубы составляла 25%. Как видно из рис. 5, б, при достаточно большом диаметре испускающей трубы формирование упорядоченных слоистых пирамидоподобных структур не наблюдается. В то же время согласно рис. 5, а при диаметре испускающей трубы, меньшем некоторого характерного для данного числа испускаемых атомов, формируются упорядоченные слоистые структуры пирамидоподобной формы, с основанием, близким к правильному шестиугольнику. Таким образом, мы предполагаем наличие некоторого характерного («критического») диаметра испускающей трубы для данного числа атомов  $N$  (дозы), при превышении которого формирование упорядоченных структур не происходит.

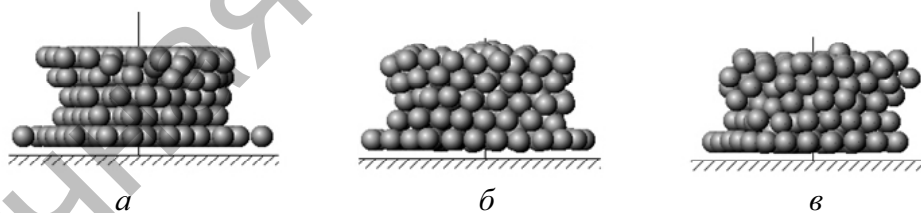


Рис. 4. Наноструктуры, полученные за 10000 временных шагов. Число атомов  $N = 500$ ,  $\varepsilon_S = \varepsilon_B = 1$ ,  $a_S = a_B = 1$ . Диаметр источника – 10 атомных диаметров, интервал испускания – 10 временных шагов.  $T^* = 0.65$  (а), 0.5 (б) и 0.3 (в)

Интересно проследить, как степень упорядоченности наноструктур, полученных на твердой поверхности будет зависеть от разности энергетических параметров атомов пучка и подложки.

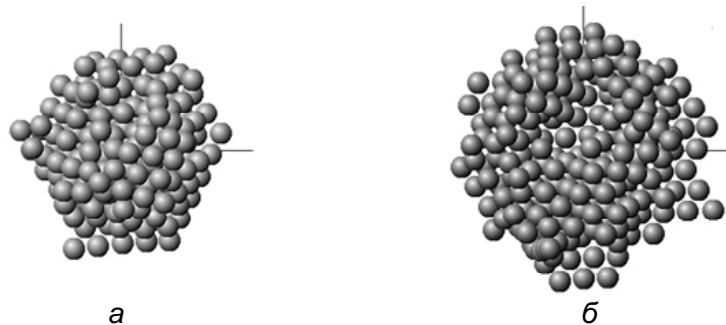


Рис. 5. Наноструктуры, полученные за 10000 временных шагов. Число атомов  $N=500$ ,  $\varepsilon_S = \varepsilon_B = 1$ ,  $a_S = a_B = 1$ . Интервал испускания атомов источником – 10 временных шагов,  $T^*=0.65$ . Диаметр источника равен 10 (а) и 12.5 атомным диаметрам (б)

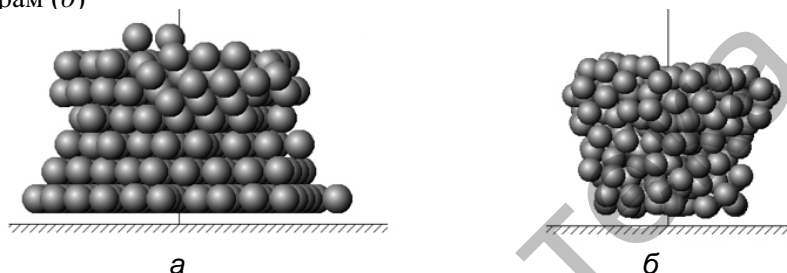


Рис. 6. Наноструктуры, полученные за 10000 временных шагов. Число атомов  $N=500$ . Параметры эффективных атомных диаметров  $a_S = a_B = 1$ . Интервал испускания атомов – 10 временных шагов,  $T^*=0.65$ . Диаметр источника испускания равен 10 атомным диаметрам;  $\varepsilon_S = 5$ ,  $\varepsilon_B = 1$  (а);  $\varepsilon_S = 1$ ,  $\varepsilon_B = 5$  (б)

Из рис. 6 видно, что при значении энергетического параметра атомов подложки, превышающих соответствующее значение для атомов пучка, проявляется хорошо выраженная слоистость и упорядоченность. В противном случае ни огранки, ни слоистости не наблюдается. Таким образом, высокие значения энергетического параметра атомов пучка препятствуют формированию упорядоченных слоистых пирамидоподобных структур.

### Выводы

1. Процессы молекулярно-лучевой эпитаксии являются перспективными для формирования слоистых упорядоченных наноструктур на твердых поверхностях.

2. Обнаружена корреляция между формой наноструктур, полученных в результате кристаллизации наноклапты на твердой поверхности и формой наноструктур, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

3. Наноструктуры, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, имеют менее правильные формы оснований, чем в случае кристаллизации наноклапты.

4. Наноструктуры, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии из атомного пучка, отвечающего леннард-джонсовскому межатомному взаимодействию, представляют собой нанокристаллы с гексагональной плотноупакованной структурой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-32198), а также Министерства образования и науки РФ (программы «Развития научного потенциала высшей школы» (проект 52-850) и «Университеты России» (проект УР 05.01.390).

### Список литературы

1. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979.
2. Барыбин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники. СПб.: Лань, 2001.
3. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
4. Demchenko I.N., Lawniczak-Jablonska K., Zhuravlev K.S. Local microstructure of Ge layers buried in a silicon crystal studied by extended X-ray absorption fine structure //J. Alloys Comp. 2004. V. 362, No. 1. P. 156.
5. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Изд-во научно-технической литературы, 2004.
6. Liang M.H., Xie X., Lie S. Computer simulation of epitaxial growth of silicon on Si (001) surface //Intern. Journ. Modern Phys. B. 2002. V. 16. P. 227–232.
7. Medeiros-Ribeiro G., Bratkovski A.M., Kamins T.I., Ohlberg A.A., Williams R.S. Shape transition of Ge nanocrystals on a silicon (001) surface from pyramids to domes //Science. 1998. V. 279. P. 353–355.
8. Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В., Соколов Л.В., Никифоров А.И., Якимов А.И., Фойхтлендер Б. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34, вып. 11. С. 1281–1299.
9. Муравьев С.Д., Пушкарь М.Ю. Молекулярно-динамическое моделирование самосборки пирамидоподобных структур при кристаллизации наноклапель в поле твердой поверхности //Вестник ТвГУ. Сер. Физика. 2004. Вып. 6, № 4. С. 148–153.
10. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Пушкарь М.Ю. Молекулярно-динамическое моделирование процесса самосборки пирамидоподобных структур при кристаллизации наноклапель в поле твердой поверхности //Поверхность. 2005. № 11. С. 40–44.
11. Samsonov V.M., Dronnikov V.V., Pushkar M.Yu., Nikiforova E.V., Filippov A.I. Molecular dynamics study of nanoscale structure formation in droplet spreading on solid surfaces //J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 1–7.
12. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наук. думка, 1983.
13. Tersoff J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties //Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 9902–9905.
14. Stillinger F.H., Weber T.A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon //Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 5262–5271.
15. Samsonov V.M., Dronnikov V.V., Volnukhina A.A., Muravyev S.D. Molecular dynamical simulation of structure formation after nanodroplet spreading over heterogeneous surfaces //Surface. 2003. V. 532–535. P. 560–566.
16. Samsonov V.M., Dronnikov V.V. Molecular dynamics study of structure formation at spreading of nanodroplets composed of rod-like molecules //Colloids and Surf. 2004. V. 239. P. 119–124.
17. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford University Press, 1987.