

УДК 519.245

РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

А. Н. Карпов¹, А. В. Зверев², А. Г. Настовьяк³, С. В. Усенков⁴, Н. Л. Шварц⁵

Представлена решеточная модель Монте-Карло для изучения процессов формирования полупроводниковых наноструктур с алмазоподобной кристаллической решеткой. Элементарными событиями модели являются диффузионные шаги, химические превращения, адсорбция и десорбция. Описан алгоритм планирования событий, позволяющий проводить вычисления в реальном масштабе времени в широком диапазоне температур. Модернизированный алгоритм выбора событий корректно учитывает редкие события при моделировании. Приведены результаты моделирования высокотемпературных отжигов подложек GaAs(111)A в условиях лентчуровского испарения. Согласие расчетных энергий активации испарения галлия и мышьяка и конгруэнтной температуры с данными эксперимента говорит об адекватности модели и работоспособности алгоритма. Предложенная модель может быть использована для анализа роста нитевидных нанокристаллов кремния и арсенида галлия диаметром 3–50 нм и формирования кластеров кремния размером 1–20 нм в диоксиде кремния.

Ключевые слова: моделирование, метод Монте-Карло, наноструктуры, решеточные модели, арсенид галлия (GaAs), нанокристаллы кремния, нанокристаллы галлия.

1. Введение. Метод Монте-Карло (МК) объединяет разнообразные приемы решения сложных задач с помощью перебора случайных чисел [1, 2]. К ним относятся задачи, связанные с нахождением средних значений и равновесных состояний, а также изучение кинетики фазовых переходов или переходов к равновесным состояниям. Метод МК позволяет решать кинетические задачи с большим числом переменных в неоднородной многочастичной системе. Во избежание корреляций элементарных событий, вызванных последовательным перебором событий, происходящих с отдельными атомами, необходимо, чтобы в модели произошло достаточно большое число элементарных событий. Существенно, что применение метода Монте-Карло не требует формулирования интегро-дифференциальных уравнений, описывающих многочастичную систему [3]. На вероятностном характере поведения термодинамической системы основано широкое применение метода Монте-Карло к моделированию процессов, происходящих в кристаллах и на их поверхностях [1, 2, 4]. Моделирование методом Монте-Карло позволяет изучать системы, размеры которых сравнимы с реальными (до нескольких сотен нанометров), а использование решеточных моделей заметно повышает скорость расчетов, так что время моделируемого процесса тоже оказывается сопоставимо с реальным.

Первые МК-модели для описания атомарных процессов на поверхности полупроводников при осаждении на нее атомов были основаны на модели кристалла Косселя [5–7]. В основе этой модели лежит принцип “твердое на твердом” (SOS, Solid On Solid). Считается, что подложка и растущий слой имеют простую кубическую решетку. При моделировании процессов роста предполагается, что на поверхность попадают отдельные атомы, которые за счет диффузионных шагов мигрируют по поверхности и встраиваются в края ступеней, образуя островки нового слоя. В этой модели вероятность диффузионного шага j -го атома выражается формулой

$$P_j = \nu \exp(-E_j/k_B T),$$

¹ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, просп. Лаврентьева, 13, 630090, Новосибирск; инженер, e-mail: ank@isp.nsc.ru

² Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, просп. Лаврентьева, 13, 630090, Новосибирск; науч. сотр., e-mail: zverev@isp.nsc.ru

³ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, просп. Лаврентьева, 13, 630090, Новосибирск; мл. науч. сотр., e-mail: alla@isp.nsc.ru

⁴ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, просп. Лаврентьева, 13, 630090, Новосибирск; ст. инженер, e-mail: simsonic@yandex.ru

⁵ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, просп. Лаврентьева, 13, 630090, Новосибирск, ст. науч. сотр.; Новосибирский государственный технический университет, просп. Карла Маркса, 20, 630073, Новосибирск, доцент, e-mail: nataly.shwartz@gmail.com

где ν — частота Дебая, E_j — энергия активации диффузионного шага j -го атома, k_B — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Эта простая модель до сих пор широко используется для исследования различных аспектов морфологических преобразований поверхности [8, 9]. При моделировании нанобъектов оказалась важна кристаллическая структура подложки, а сложная форма структур стимулировала переход к трехмерным моделям [10, 11].

Целью настоящей работы является разработка алгоритмов для моделей Монте-Карло, позволяющих изучать на атомарном уровне морфологические преобразования поверхности, происходящие в процессе формирования наноструктур в различных физико-химических системах.

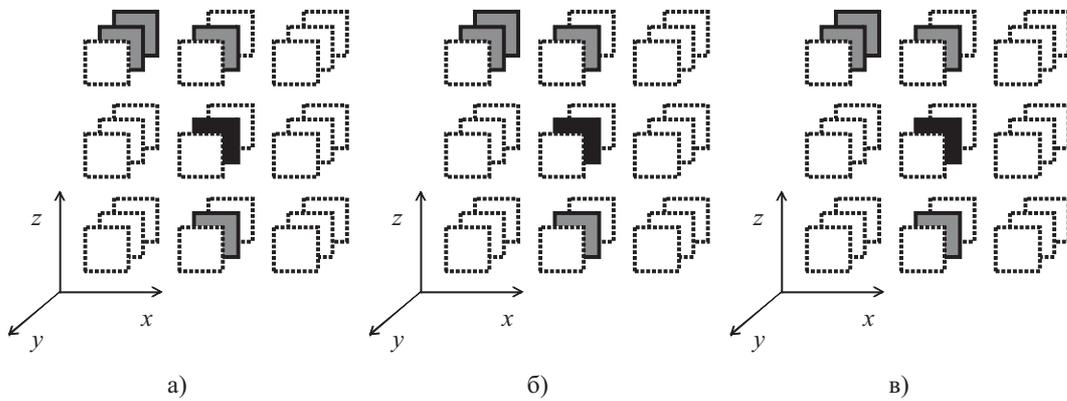


Рис. 1. Схематичное изображение расположения ближайших соседних узлов (серые квадраты) к рассматриваемому узлу (черный квадрат) для алмазоподобной решетки с ориентациями поверхности (100) (а) и (111) (б, в) в индексной системе координат

2. Программный комплекс SilSim3D для моделирования атомарных процессов методом Монте-Карло. Программный комплекс SilSim3D разработан для имитации ряда ключевых технологических процессов нанoeлектроники, таких как отжиг, молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и химическое осаждение из газовой фазы (ГФЭ) [12].

В настоящей статье описывается численный алгоритм, заложенный в основу SilSim3D. Основные положения предложенной модели можно рассмотреть, пользуясь терминологией клеточных автоматов [13]. Согласно этой терминологии, клеточный автомат определяется набором $\langle \Omega, A, V, \Psi \rangle$, где Ω — конечное множество узлов; A — множество возможных состояний узла; V — набор векторов, определяющих соседство узла $x \in \Omega$, $V(x) = \{x + v | v \in V\} \subset \Omega$; Ψ — набор правил перехода $\phi_i : A|V| \rightarrow A|V|$ в новое состояние.

Каждый узел $x \in \Omega$ решетки может быть занят частицей определенного химического сорта ($a_k \in A$, $1 \leq k \leq 7$) или быть свободным ($a_0 \in A$). В модели может содержаться до 7 различных сортов частиц. Пара $(x, a) \in \Omega \times A$ называется ячейкой. Непустая ячейка ($a \neq a_0$) называется частицей. Будем отождествлять понятия узел и ячейка, так как по координатам x узла можно однозначно определить химический сорт a частицы, в нем содержащейся. Соседство определяет тип и ориентацию кристаллической решетки. В модели реализована алмазоподобная кристаллическая решетка и предусмотрено две ориентации: поверхность (111): $Z \parallel [111]$, $X \parallel [1\bar{1}0]$, $Y \parallel [11\bar{2}]$ и поверхность (100): $Z \parallel [001]$, $X \parallel [1\bar{1}0]$, $Y \parallel [\bar{1}10]$.

Для каждой ориентации определены два шаблона соседства: V_1 (4 узла) — ближайшее окружение ячейки (первая координационная сфера) и V_3 (28 узлов) — область возможных диффузионных переходов (узлы, принадлежащие первой, второй и третьей координационным сферам частицы). Шаблоны соседства определяют биекцию узлов алмазоподобной решетки в индексную систему координат (рис. 1). Шаблоны

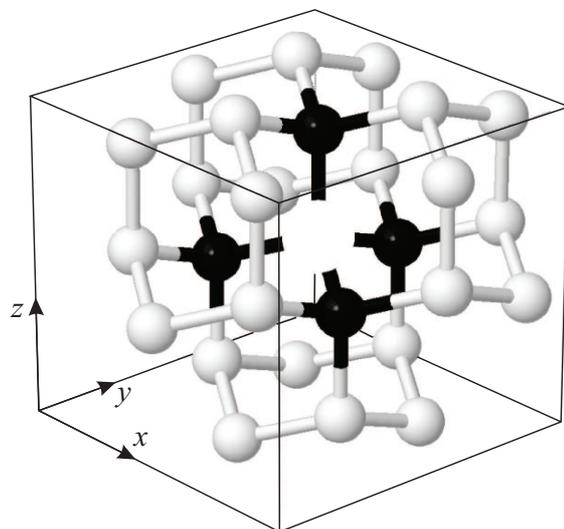


Рис. 2. Иллюстрация шаблонов соседства V_1 (черные узлы) и V_3 (черные и белые узлы) для алмазоподобной решетки

соседства включают в себя только соседей, но не саму ячейку (рис. 2).

Определено расширенное состояние $\Theta_x \in A^{|V_1(x)|}$ ячейки x , включающее в себя как состояние самой ячейки x , так и состояния ячеек, входящих в ближайшее окружение $V_1(x)$. Расширенное состояние учитывает количество соседних ячеек, находящихся в каждом из возможных состояний, но не их относительное расположение.

Каждое правило перехода подразумевает изменение состояния одной или двух ячеек: источника $s \in \Omega \times A$ и цели $d \in V_3(s)$: $\phi_i : \{A^{|V_1(s)|}, A^{|V_1(d)|}\} \rightarrow \{A^{|V_1(s)|}, A^{|V_1(d)|}\}$. Правила перехода учитывают расширенные состояния ячеек источника $\Theta_s \in A^{|V_1(s)|}$ и цели $\Theta_d \in A^{|V_1(d)|}$. Правила перехода описывают такие физические явления, как диффузионные шаги, адсорбцию, десорбцию и химические превращения:

- диффузионный шаг: $d \in V_3(s)$, $d = a_0$;
- десорбция: $d \in V_3(s)$, $d = a_0$, $x = a_0 \forall x \in V_1(d)$;
- химическое превращение: $d \in V_1(s)$; если $d = a_0$, то химическое превращение является одночастичным, иначе — двухчастичным;
- адсорбция: $s = a_0$, $d = a_0$, s и d определяются особыми правилами, описанными ниже.

Событием называется установление соответствия правила перехода ϕ_i к конкретным источнику s и цели d . Например, указание перенести частицу из ячейки s в ячейку d . Событие характеризуется вероятностью p его осуществления. После совершения события происходит изменение состояний ячеек s и d согласно правилу перехода ϕ_i и переназначение запланированных событий для частиц, состояние которых изменилось.

2.1. Возможные события. Базовым параметром события являются энергетический барьер активации данного события E [эВ] и число попыток совершить событие в единицу времени ν [с⁻¹]. Эти два параметра определяют вероятность осуществления события в единицу времени p :

$$p = \nu \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (1)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана и T [К] — температура модельной системы. Энергетический барьер и, следовательно, вероятность события вычисляются исходя из параметров конкретной системы в зависимости от расширенных состояний источника и цели.

2.1.1. Диффузионные шаги частиц. Диффузионные шаги частиц могут происходить на расстояние, ограниченное третьей координационной сферой: $d \in V_3(s)$. Возможность диффузии в третью координационную сферу необходима для обеспечения миграции атомов по поверхности со сложной морфологией. Энергетический барьер на диффузию частицы E_{diff} в общем случае имеет вид

$$E_{\text{diff}} = E_{\text{eff}}(\Theta_s) - \sum_{x \in V_1(s)} \Delta E_{\text{cov}}(\Theta_x) + \sum_{x \in V_1(d)} \Delta E_{\text{cov}}(\Theta_x), \quad (2)$$

где E_{eff} — эффективная энергия взаимодействия частицы s со своим окружением $V_1(s)$ и $E_{\text{eff}}(\Theta_s)$ — табличное значение для каждого возможного расширенного состояния Θ_s . Таблица автоматически заполняется как сумма элементарных взаимодействий частицы s с окружением $V_1(s)$ исходя из квазихимического приближения $E_{\text{eff}}(\Theta_s) = \sum_j N(j) E_{\text{cov},ij}$, где $E_{\text{cov},ij}$ — энергия ковалентного взаимодействия частиц i -го и

j -го сортов и $N(j)$ — число частиц j -го сорта среди ближайших соседей $V_1(s)$ ячейки s . Существует возможность независимо задавать энергии для отдельных атомарных конфигураций, критичных для данной задачи.

Две суммы в формуле (2), содержащие поправки к ковалентным энергиям ΔE_{cov} , учитывают расширенные состояния частиц, находящихся в ближайшем окружении источника s и цели d . Поправки к ковалентным энергиям — это способ увеличить дальность взаимодействия. Второй член выражения для энергетического барьера на диффузию понижает энергию активации диффузионного шага из энергетически невыгодной конфигурации в узле-источнике s (или повышает в энергетически выгодной). Третий член является дополнительным барьером для встраивания частицы в невыгодную конфигурацию в ячейке-цели d . Поправки к ковалентным энергиям позволяют учитывать валентность частиц, соседних к источнику и цели. Вероятность диффузионного шага вычисляется по формуле (1) при $E = E_{\text{diff}}$ и $\nu = \nu_0$, где $\nu_0 = 10^{13}$ с⁻¹ — частота Дебая.

2.1.2. Десорбция с поверхности. В рассматриваемой модели десорбция частицы представляет собой частный случай диффузионного шага, когда нет ни одной частицы в ближайшем окружении узла-цели. Дополнительный энергетический барьер E_{sub} , который необходимо преодолеть для десорбции, зави-

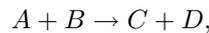
сит от расширенного окружения частицы Θ_s : $E_{\text{des}} = E_{\text{diff}} + E_{\text{sub}}(\Theta_s)$, где $E_{\text{sub}}(\Theta_s)$ — табличное значение для каждого возможного расширенного состояния Θ_s .

Вероятность десорбции вычисляется аналогично диффузии. При попытке совершения десорбции происходит трассировка траектории частицы по правилам адсорбции (см. ниже) и частица либо удаляется из системы, либо происходит реадсорбция (частица попадает в другую ячейку кристалла).

2.1.3. Адсорбция. В отличие от остальных элементарных событий, у адсорбции отсутствует энергия активации, и она осуществляется в заранее заданные моменты времени, определяемые интенсивностью потока адсорбированных частиц. При этом узел-источник s и узел-цель d задаются следующим образом. Источник s выбирается случайным образом на верхней границе системы Ω . Далее, задаются два угла сферических координат: $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ и $0 \leq \phi \leq 2\pi$. В программном комплексе SilSim3D различаются два типа адсорбции, имитирующие МЛЭ (молекулярно-лучевую эпитаксию, Molecular Beam Epitaxy) и ГФЭ (газофазную эпитаксию, Chemical Vapor Deposition). В случае МЛЭ частица направляется вертикально вниз, что соответствует $\theta = \phi = 0$; в случае ГФЭ углы θ и ϕ выбираются случайно из указанных диапазонов. После задания углов происходит трассировка траектории из точки s в заданном углами θ и ϕ направлении до тех пор, пока луч трассировки не попадет в соседство $V_1(x)$ какой-либо частицы x : это и будет цель d .

Одним из параметров модели является коэффициент прилипания $k_E \in [0, 1]$. Если $k_E = 1$ частица заданного сорта помещается в узел d и событие завершается. Если $k_E < 1$, то с вероятностью $p = 1 - k_E$ происходит реадсорбция. При реадсорбции за источник s берется цель d из предыдущего шага трассировки. Случайным образом выбираются углы сферических координат $0 \leq \theta \leq \pi$ и $0 \leq \phi \leq 2\pi$; в выбранном направлении выполняется новый шаг трассировки либо до соседства $V_1(x)$ какой-либо частицы x , либо до выхода за верхнюю границу системы. В случае выхода за границу системы происходит удаление частицы.

2.1.4. Химические превращения. Химическое превращение, в отличие от диффузии, является событием с узлом из ближайшего соседства $V_1(x)$. Химическое уравнение в общем виде записывается следующим образом:



где A и B — исходные реагенты, C и D — продукты реакции; A соответствует ячейке-источнику s , а B — ячейке-цели d . Продукты превращения C и D после осуществления события располагаются в ячейках s и d . Если B является пустой ячейкой ($B = a_0$), то химическое превращение называется одночастичным, в противном случае — двухчастичным.

Энергетический барьер для химического превращения имеет вид

$$E_r = E_{\text{react}} + \Delta E_A(\Theta_s) + \Delta E_B(\Theta_d),$$

где E_{react} — энергия активации химического превращения, а ΔE_A и ΔE_B — энергетические поправки, зависящие от расширенного состояния ячеек A и B . Поправки ΔE_A и ΔE_B вычисляются по формулам

$$\Delta E_A(\Theta_s) = \sum_i N(i) \Delta E_{Ai}, \quad \Delta E_B(\Theta_s) = \sum_j N(j) \Delta E_{Bj},$$

где $N(i)$ — количество частиц i -го сорта среди ближайших соседей $V_1(s)$ ячейки s и $N(j)$ — количество частиц j -го сорта среди ближайших соседей $V_1(d)$ ячейки d . Энергии E_{react} , ΔE_{Ai} и ΔE_{Bj} являются параметрами химического превращения.

Вероятность химического превращения вычисляется по формуле $p_r = k_r \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right)$, где k_r [с⁻¹] — константа скорости превращения (эта константа является параметром химического взаимодействия).

Рассматриваются следующие типы превращений:

- 1) одночастичные: трансформация ($A \rightarrow C$), разложение ($A \rightarrow C + D$);
- 2) двухчастичные: соединение ($A + B \rightarrow C$), взаимное преобразование ($A + B \rightarrow C + D$), обменная диффузия ($A + B \rightarrow B + A$).

Вероятность расположения продуктов реакции в ячейках s и d зависит от эффективной энергии E_{eff} продуктов реакции. При этом преимущественно реализуется конечное состояние, обеспечивающее минимум энергии всей системы.

Предложенная модель Монте-Карло имеет ряд ограничений, в частности двухатомные молекулы занимают один узел в кристаллической решетке и не рассматриваются процессы в газовой фазе (массоперенос и насыщенный пар над поверхностью).

2.2. Алгоритм расчета. Алгоритм основан на вычислении времени ожидания события для частицы, находящейся в узле решетки в данном окружении. С частицей может произойти несколько событий (к ней может быть применено несколько различных правил перехода ϕ_i с различными узлами-целями d). Из всех возможных событий выбирается одно исходя из вероятности его осуществления. Событию назначается время ожидания τ^* , и оно добавляется в очередь запланированных событий. У одной частицы может быть только одно запланированное событие.

Сначала происходит инициализация системы: загружаются данные о начальном состоянии узлов, заполняются таблицы энергий и назначаются события каждой частице. По окончании инициализации начинается основной цикл программы. За одну итерацию цикла совершается одно событие, имеющее наименьшее время ожидания среди всех событий, присутствующих в очереди запланированных событий. При этом выполняется следующая последовательность действий.

1. Текущее время системы устанавливается равным времени выполнения выбранного события.
2. Совершается выбранное событие. Совершение события подразумевает изменение состояния узлов источника и/или цели. Если событие выполняется в несколько этапов (например, десорбция с реадсорбцией или адсорбция при $k_E < 1$), то выполняются все этапы.
3. Происходит переназначение событий и перерасчет времен ожидания для всех частиц в области $V_3(s) \cup V_3(d)$. Переназначение события происходит при изменении набора доступных частице событий.

На третьем этапе происходит большое количество переназначений событий. Изменение двух ячеек s и d может затронуть до 56 частиц в области $V_3(s) \cup V_3(d)$.

2.3. Выбор событий. Из множества доступных частице событий необходимо выбрать одно, назначить время ожидания и поместить его в очередь запланированных событий. В настоящей работе предлагается модернизация алгоритма [12], устраняющая недостаток, связанный со смещением частоты выполнения событий в сторону более быстрых. Это смещение происходило для частиц, у которых среди возможных событий имелись два типа событий: “быстрые”, с высокой вероятностью осуществления и небольшим временем ожидания, и “медленные”, с низкой вероятностью осуществления и большим временем ожидания. Частице, которой назначено редкое “медленное” событие, необходимо было ждать длительное время для его осуществления. За это время часто происходило изменение окружения частицы, что приводило к переназначению события с наиболее вероятным выбором “быстрого” события. Этот недостаток удалось преодолеть введением эффективного времени ожидания τ_{eff} , которое зависит от вероятностей всех доступных частице событий, но не зависит от осуществленного выбора.

Проиллюстрируем введение эффективного времени ожидания на следующем примере. Предположим, что частица, находясь в узле решетки s , совершает колебания с частотой ν вокруг положения равновесия. Каждое из таких колебаний направлено в сторону одного из узлов-целей $d \in V_3(s)$ и может привести к выполнению события. Кроме того, предположим, что все события с вероятностями p_d переводят частицу в исходное состояние. Если считать колебания в сторону каждого из узлов-целей d равновероятными, то интенсивность выполнения всех событий частицы ω [с⁻¹] вычисляет-

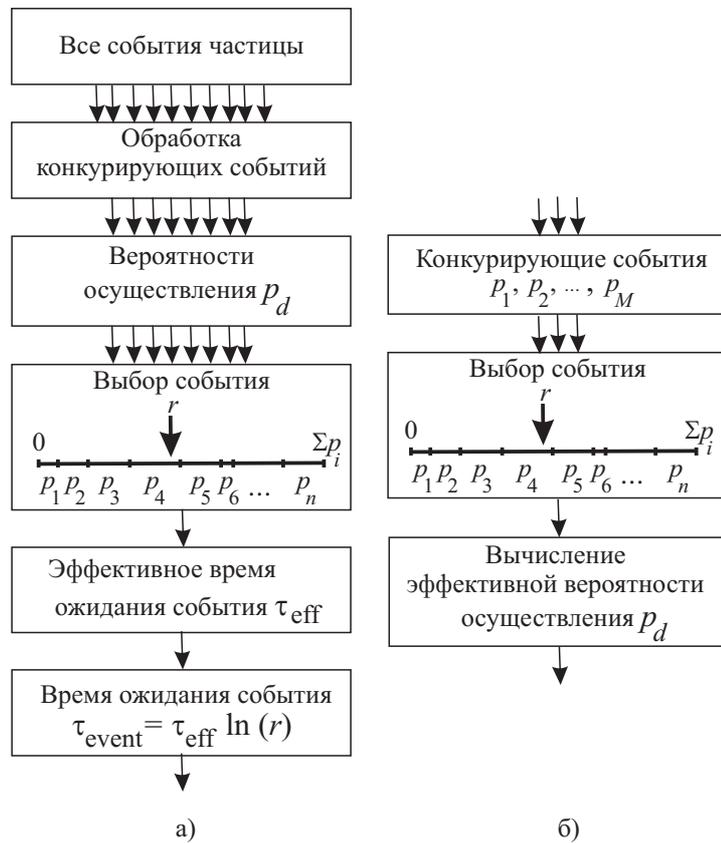


Рис. 3. Блок-схема выбора событий: а) основная схема, б) выбор среди конкурирующих событий

ся по формуле $\omega = \frac{1}{N} \sum_{d \in V_3(s)} p_d$, где $N = 28$ — количество узлов в шаблоне $V_3(s)$. При этом все события (и “быстрые”, и “медленные”) выполняются через примерно одинаковые промежутки времени, называемые эффективным временем ожидания события τ_{eff} и по величине обратно зависящими от интенсивности выполнения всех событий частицы ω :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{\omega} = N \left(\sum_{d \in V_3(s)} p_d \right)^{-1}.$$

Алгоритм выбора событий работает следующим образом (рис. 3а). Для выбранной частицы s осуществляется перебор всех узлов-целей $d \in V_3(s)$ и составляется список доступных частице событий. Для каждого события вычисляется вероятность p_d его осуществления. Далее происходит выбор события. Вероятности p_d для каждого узла выстраиваются в виде вектора, а затем при помощи случайной величины r_e , имеющей равномерное распределение $U\left(0, \sum p_d\right)$, выбирается событие, которое будет запланировано для частицы. После этого вычисляется эффективное время ожидания $\tau_{\text{eff}} = N / \sum p_d$. Время ожидания события τ_{event} назначается частице при помощи случайной величины r , имеющей равномерное распределение $U(0, 1)$: $\tau_{\text{event}} = -\tau_{\text{eff}} \ln(r)$. Выбранное событие с назначенным временем ожидания помещается в очередь запланированных событий.

При составлении списка событий возможен случай, когда к узлам s и d нельзя применить ни одно из правил перехода. Например, попытка диффузионного шага в занятое место. В этом случае считается, что $p_d = 0$. Кроме того, возможен случай, когда к узлам s и d можно применить больше одного правила перехода (конкурирующие события). Из всех возможных для узла d событий необходимо выбрать одно (рис. 3б). Этот выбор осуществляется путем выстраивания вероятностей осуществления всех событий на вектор вероятностей с последующим выбором при помощи случайной величины r_e , имеющей равномерное распределение $U\left(0, \sum p_i\right)$. Эффективная вероятность p_d вычисляется как среднее арифметическое взвешенное вероятностей p_i с весами $w_i = p_i$:

$$p_d = \frac{\sum w_i p_i}{\sum p_i} = \frac{\sum p_i^2}{\sum p_i}.$$

Описанный выше алгоритм и решеточная модель Монте-Карло с успехом использовались при изучении процессов формирования различных полупроводниковых наноструктур, в частности нанокластеров кремния в матрице диоксида кремния при отжиге SiO_x слоев [14–16] и нитевидных нанокристаллов кремния и арсенида галлия по механизмам пар–жидкость–кристалл [17–19]. Выбор энергетических параметров определяет физико-химическую природу моделируемой системы. В качестве иллюстрации работоспособности предложенного программного комплекса ниже приведены результаты моделирования высокотемпературных отжигов подложек арсенида галлия GaAs в вакууме.

3. Моделирование ленгмюровского испарения арсенида галлия GaAs. Испарение с открытой поверхности в вакуум является неравновесным процессом и называется ленгмюровским испарением. Послойное испарение арсенида галлия в таких условиях было обнаружено экспериментально около трех десятилетий назад [20]. В зависимости от температуры испарение может быть конгруэнтным, когда скорости испарения атомов галлия и мышьяка одинаковы, и неконгруэнтным, когда поток мышьяка с поверхности интенсивнее, чем поток галлия. Переход от одного механизма испарения к другому происходит при температуре T_c , называемой конгруэнтной. В работах [21–23] было показано, что скорость термического разложения GaAs контролируется скоростью испарения галлия Ga ниже T_c и испарением арсенида As выше T_c . При температуре выше конгруэнтной избыточные атомы Ga собираются в кластеры, которые затем расплавляются. Сформировавшаяся на поверхности жидкая фаза галлия увеличивает скорость испарения подложки GaAs.

При моделировании ленгмюровского испарения в качестве исходного модельного слоя рассматривалась вицинальная подложка с ориентацией (111)A и отклонением в 1.73° от сингулярной грани (111). На подложке размером 30×90 атомных мест размещались три террасы, разделенные бислойнными ступенями. В процессе отжига происходило как перемещение частиц исходной подложки в пределах приповерхностного слоя, так и удаление частиц в вакуум (десорбция). Для моделирования ленгмюровского испарения GaAs рассматривалась пятикомпонентная система: Ga(s), Ga(liq), As(s), As(liq) и As₂ — атомы галлия и мышьяка в твердом и жидком состоянии соответственно и молекулярный мышьяк. Была учтена возможность перехода мышьяка и галлия из твердой в жидкую фазу и обратно. Испарение арсенида галлия

происходило за счет десорбции атомов галлия и двухатомных молекул мышьяка As_2 . Рассматриваемый диапазон температур моделируемого отжига 850–1050 К соответствовал условиям экспериментов [21–23]. Основные процессы, сопутствующие испарению GaAs , — это диффузия всех видов атомов по поверхности, десорбции Ga(s) , Ga(liq) , As_2 , образование и диссоциация молекул As_2 , плавление Ga , растворение As(s) , Ga(s) в капле Ga(liq) , кристаллизация жидкого Ga и As .

Энергетические параметры взаимодействий в системе были выбраны из следующих соображений. Галлий — легкоплавкий металл, поэтому энергия одиночной ковалентной связи между атомами Ga была взята меньшей, чем между атомами As : $E_{\text{Ga-Ga}} < E_{\text{As-As}}$. Температуры плавления Ga и GaAs равны 29.8°C и 1238°C; для мышьяка температура возгонки 600°C, а температура плавления 817°C [24]. Такое соотношение между энергиями связей $E_{\text{Ga-Ga}} < E_{\text{As-As}}$ подтверждают и литературные данные [25, 26]. В силу полярности связи Ga-As энергия $E_{\text{Ga-As}}$ была больше, чем $E_{\text{Ga-Ga}}$ и $E_{\text{As-As}}$. Расчеты проводились при следующих значениях энергий связи: $E_{\text{Ga-As}} = 1$ эВ, $E_{\text{Ga-Ga}} = 0.6$ эВ, $E_{\text{As-As}} = 0.8$ эВ. Для имитации физадсорбированного состояния As_2 энергии связи молекул мышьяка со всеми видами частиц были взяты относительно небольшими (0.3–0.6 эВ). Свойства галлия и мышьяка в жидкой фазе были близки к свойствам твердой фазы.

Энергия активации скорости испарения мышьяка больше, чем у галлия [22], поэтому для энергий сублимации было взято соотношение $E_{\text{subAs}_2} > E_{\text{subGa}}$. Образование двухатомных молекул мышьяка происходило в результате обратимой реакции вида $\text{As}_2 \leftrightarrow \text{As} + \text{As}$. Энергии активации этих реакций зависели от окружения реагентов. В вакууме энергия активации прямой реакции (диссоциации молекулы) E_{diss} была больше, чем энергия E_{cr} активации обратной реакции (образования молекулы As_2). Диссоциация молекул As_2 интенсивнее происходила на капле жидкого галлия, а преимущественным местом образования молекул As_2 была поверхность арсенида галлия. Образование молекул мышьяка затруднялось, если исходные атомы As находились в правильной координации (т.е. в окружении атомов Ga).

Скорость химической реакции определяется не только энергией активации, но и предэкспоненциальным множителем k_r в константе скорости реакции. Величина k_r для всех реакций, за исключением реакции образования молекул As_2 , была взята равной 10^{13} с^{-1} . Значение k_r для реакции образования молекул As_2 было получено из аррениусовских температурных зависимостей скорости испарения галлия и мышьяка [22] и равнялось 10^{18} с^{-1} . Еще бо́льшая величина k_r для испарения мышьяка была ранее получена экспериментально и объяснялась неаррениусовским характером десорбции As_2 [27].

В решеточной модели диффузионные шаги атомов возможны только по свободным узлам кристаллической решетки, которые отсутствуют в объеме капли. Поэтому для моделирования процесса диффузии мышьяка в капле галлия использовалась обменная диффузия: $\text{As(liq)} + \text{Ga(liq)} \rightarrow \text{Ga(liq)} + \text{As(liq)}$.

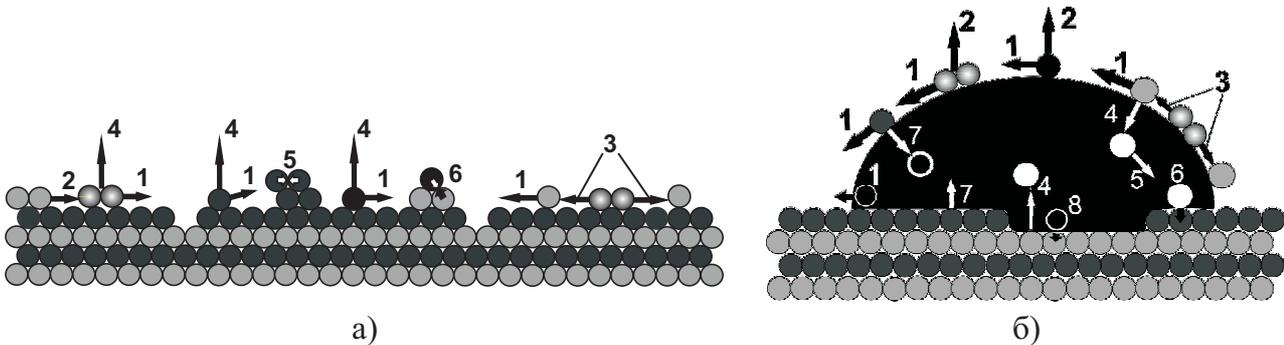


Рис. 4. Схематическое изображение моделируемой системы и рассматриваемых процессов на подложке (а).

Процессы, происходящие в капле (б). Ga(s) показан темно-серым цветом, Ga(liq) — черным, As(s) — светло-серым, As(liq) — белым, As_2 — белым и серым цветами

Фазовые переходы кристалл–жидкость были реализованы с помощью реакций взаимного преобразования $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$. Переход Ga в жидкую фазу был возможен при следующих взаимодействиях: плавление кластеров Ga(s) (при контакте двух атомов Ga(s) один из них может превратиться в Ga(liq) , если размер кластера превосходит 5 атомов): $\text{Ga(s)} + \text{Ga(s)} \rightarrow \text{Ga(s)} + \text{Ga(liq)}$; растворение Ga(s) в капле галлия: $\text{Ga(s)} + \text{Ga(liq)} \rightarrow \text{Ga(liq)} + \text{Ga(liq)}$. При контакте с каплей жидкого галлия мышьяк также может перейти в жидкое состояние: $\text{As(s)} + \text{Ga(liq)} \rightarrow \text{Ga(liq)} + \text{As(liq)}$. Процесс кристаллизации был заложен в виде реакций превращения Ga(liq)/As(liq) в Ga(s)/As(s) при взаимодействии с кристаллической фазой As(s)/Ga(s) : $\text{Ga(liq)} + \text{As(s)} \rightarrow \text{Ga(s)} + \text{As(s)}$; $\text{As(liq)} + \text{Ga(s)} \rightarrow \text{As(s)} + \text{Ga(s)}$. Энергия активации кристаллизации Ga понижалась в том случае, если As(s) находился в окружении атомов Ga(s) . И наоборот,

кристаллизация Ga(liq) была затруднена, если он являлся частью жидкого галлиевого кластера.

Основные процессы, происходящие в системе при температурах ниже конгруэнтных, — это диффузия атомов мышьяка и галлия, образование и распад молекул As₂, десорбция Ga и As₂. При более высоких температурах начинается процесс образования жидкой фазы галлия. Наличие галлиевых капель на поверхности приводит к увеличению скорости испарения мышьяка и, следовательно, к неконгруэнтному испарению GaAs.

Процессы, происходящие на поверхности и в капле Ga, показаны на рис. 4. На рис. 4а показано схематическое изображение моделируемой системы и рассматриваемых процессов на подложке: 1) диффузия Ga, As, Ga(liq) и As₂ вдоль поверхности; 2) образование молекул As₂; 3) диссоциация As₂; 4) десорбция с поверхности As₂, Ga, Ga(liq); 5) образование Ga(liq); 6) кристаллизация жидкого Ga. На рис. 4б — процессы, происходящие в капле: 1) диффузия по поверхности капли; 2) десорбция As₂, Ga(liq) с поверхности капли; 3) диссоциация As₂; 4) растворение As; 5) диффузия As(liq) в капле жидкого Ga; 6) кристаллизация As(liq) на границе раздела; 7) растворение Ga(s) в капле (с поверхности капли и со стороны подложки); 8) кристаллизация Ga(liq). Все виды атомов As₂, Ga(s), Ga(liq), As(s) могут диффундировать по поверхности капли. Молекула As₂ может диссоциировать на поверхности капли с последующим растворением As(s) в жидком Ga и диффузией As(liq) в капле Ga.

На рис. 5а показан 3D-вид модельной вицинальной подложки GaAs(111)A после отжига в условиях конгруэнтного испарения при $T = 850$ К. Исходно гладкие края ступеней разрушаются, атомы галлия и мышьяка диффундируют вдоль террасы и испаряются. Испарение молекул As₂ и атомов Ga с поверхности приводит к движению ступеней. При $T < T_c$ испарение было послойным и скорости десорбции мышьяка и галлия были одинаковы (рис. 5б).

На рис. 6 показан 3D-вид вицинальной поверхности после отжига при T равном 1000 К. Процесс испарения сопровождается движением ступеней и появлением капель жидкого галлия на поверхности. На начальной стадии отжига при температурах выше T_c небольшие кластеры жидкого галлия образуются на краю ступеней. Видно, что при $T > T_c$ скорость десорбции галлия ниже, чем у мышьяка (рис. 6б).

На рис. 7 показана скорость испарения галлия и мышьяка в зависимости от обратной температуры ($10^3/T$). Кривые для галлия и мышьяка практически совпадают при температурах ниже T_c , при более высокой температуре скорость испарения мышьяка выше. Видно, что энергия активации процесса испарения Ga постоянна во всей области температур, а для As энергия активации резко возрастает при переходе в неконгруэнтную область. Энергия активации скорости испарения галлия равна 3 эВ, а мышьяка в области неконгруэнтного испарения равна 4 эВ. Увеличение скорости испарения мышьяка связано с формированием жидкой капли Ga, которая играет роль катализатора: As из подложки растворяется в капле с последующим выходом на поверхность и образованием дополнительных молекул As₂, которые затем десорбируют. Из рис. 7 была определена конгруэнтная температура для GaAs(111)A $T_c = 950$ К. Выбор энергии активации и предэкспоненциальных множителей констант реакций позволил согласовать значение модельной конгруэнтной температуры и экспериментальной.

4. Заключение. Предложена модель Монте-Карло для изучения атомарных процессов при формировании полупроводниковых наноструктур с алмазоподобной кристаллической решеткой. Элементарные события в модели — это диффузионные шаги, химические превращения, адсорбция и десорбция. Алгоритм планирования событий позволяет проводить вычисления в реальном масштабе времени в широком диапазоне температур. Модернизированный алгоритм выбора событий корректно учитывает редкие события при моделировании. Работоспособность предложенного алгоритма проверена на модельных примерах и подтверждена согласием результатов моделирования с экспериментом для систем Si-SiO₂ и GaAs. Проведено моделирование высокотемпературных отжигов подложек GaAs(111)A в условиях лэнгмюровского

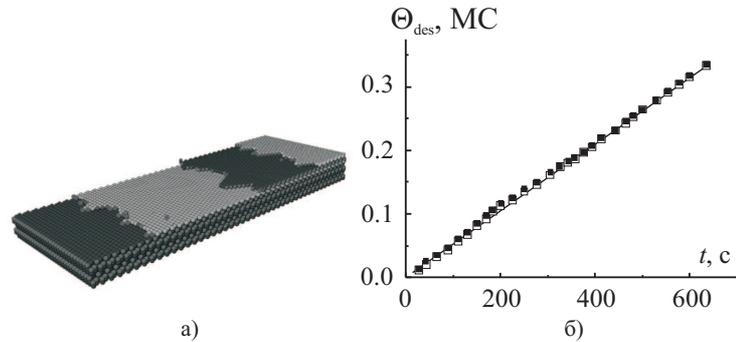


Рис. 5. 3D-вид вицинальной поверхности GaAs (111)A после отжига при 850 К. Размер поверхности 30×90 атомных мест. Соседние бислои показаны разными цветами (а). Общее количество галлия и мышьяка, десорбирующее с поверхности в зависимости от времени отжига, $T = 850$ К; Ga — черные квадратики, As — белые квадратики (б)

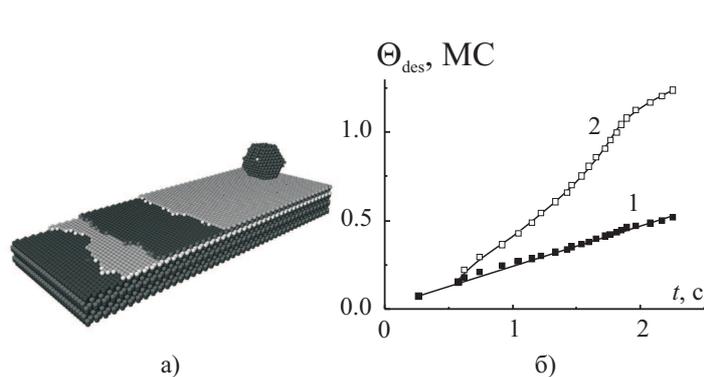


Рис. 6. 3D-вид вицинальной поверхности после отжига при 1000 К (а). Общее количество Ga и As, десорбирующее с поверхности (б) при $T = 1000$ К: 1) Ga, 2) As

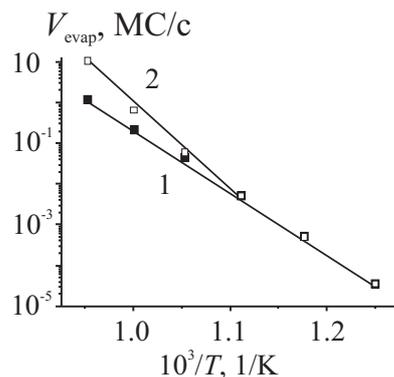


Рис. 7. Скорость испарения Ga (черные квадратики) и As (белые квадратики) в зависимости от обратной температуры

испарения. Получены температурные зависимости скоростей испарения галлия и мышьяка в областях конгруэнтного и неконгруэнтного испарения. Из этих зависимостей определены конгруэнтная температура $T_c = 950$ К для GaAs(111)A и энергии активации испарения галлия (3 эВ) и мышьяка (4 эВ) при $T > T_c$. Ниже T_c скорость десорбции галлия равна скорости испарения мышьяка и испарение подложки происходит послойно. Выше T_c наблюдалось образование капель жидкого галлия, катализирующих испарение мышьяка. Согласие между результатами моделирования с данными эксперимента было получено благодаря адекватному выбору энергетических параметров модели.

Работа выполнена в рамках программ фундаментальных исследований РАН и при частичной поддержке РФФИ (код проекта 14-02-00776).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биндер К., Хеерман Д.В. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука. Физматлит, 1995.
2. Биндер К. Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982.
3. Ермаков С.М., Михайлов Г.А. Статистическое моделирование. М.: Наука, 1982.
4. Sadiq A., Binder K. Diffusion of absorbed atoms in ordered and disordered monolayers at surfaces // Surf. Sci. 1983. **128**, N 2-3. 350-382.
5. Gilmer G.H., Binnema P. Simulation of crystal growth with surface diffusion // J. Appl. Phys. 1972. **43**, N 4. 1347-1360.
6. Clarke S., Vvedensky D.D. Origin of reflection high-energy electron-diffraction intensity oscillations during molecular-beam epitaxy: a computational modeling approach // Phys. Rev. Lett. 1987. **58**, N 21. 2235-2238.
7. Clarke S., Vvedensky D.D. Growth mechanism for molecular-beam epitaxy of group-IV semiconductors // Phys. Rev. B. 1988. **37**, N 11. 6559-6562.
8. Neizvestny I.G., Shwartz N.L., Yanovitskaya Z.Sh. Influence of Schwoebel barrier and diffusion anisotropy on step density oscillation amplitude during epitaxial growth // Computational Materials Science. 2006. **36**. 180-183.
9. Gaillard P., Aqua J.-N., Frisch T. Kinetic Monte Carlo simulations of the growth of silicon germanium pyramids // Phys. Rev. B. 2013. **87**, N 12. 125310-1-125310-6.
10. Yu D., Lee S., Hwang G.S. On the origin of Si nanocrystal formation in a Si suboxide matrix // J. Appl. Phys. 2007. **102**, N 8. 084309-1-084309-6.
11. Neizvestny I.G., Shwartz N.L., Yanovitskaya Z.Sh., Zverev A.V. 3D-model of epitaxial growth on porous {111} and {100} Si surfaces // Computer Physics Communications. 2002. **147**, N 1-2. 272-275.
12. 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**, № 3-4. 85-93.
13. Калгин К.В. Параллельная реализация асинхронных клеточно-автоматных алгоритмов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2008. № 9. 108-113.
14. Михантьев Е.А., Неизвестный И.Г., Усенков С.В., Шварц Н.Л. Изучение процесса формирования нанокластеров кремния при отжиге SiO_x слоев с помощью моделирования // Автометрия. 2011. № 5. 88-97.
15. Михантьев Е.А., Неизвестный И.Г., Усенков С.В., Шварц Н.Л. Влияние монооксида кремния на процесс формирования кремниевых нанокластеров (моделирование методом Монте-Карло) // Физика и техника полупроводников. 2014. **48**, № 7. 917-925.

16. *Mikhantiev E.A., Neizvestny I.G., Usenkov S.V., Shwartz N.L.* Silicon monoxide role in silicon nanocluster formation during Si-rich oxide layer annealing — Monte Carlo simulation // *Comp. Mat. Sci.* 2014. **90**. 99–105.
17. *Nastovjak A.G., Neizvestny I.G., Shwartz N.L.* Possibilities of Monte Carlo simulation for examination of nanowhisker growth // *Pure Appl. Chem.* 2010. **82**, N 11. 2017–2025.
18. *Настовьяк А.Г., Неизвестный И.Г., Шварц Н.Л.* Моделирование роста нитевидных нанокристаллов кремния с гетеропереходами Ge–Si // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2011. № 9. 62–70.
19. *Knyazeva M.V., Nastovjak A.G., Neizvestny I.G., Shwartz N.L.* Influence of deposition parameters on GaAs nanowire growth: Monte Carlo simulation // *Proc. of the 21th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”.* St. Petersburg, Russia, June 24–28, 2013. St. Petersburg: Ioffe Phys. Tech. Inst., 2013. 292–293.
20. *Kojima T., Kawai N.J., Nakagawa T., Ohta K., Sakamoto T., Kawashima M.* Layer-by-layer sublimation observed by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillation in a molecular beam epitaxy system // *Appl. Phys. Lett.* 1985. **47**, N 3. 286–288.
21. *Lou C.Y., Somorjai G.A.* Studies of the vaporization mechanism of gallium arsenide single crystals // *J. Chem. Phys.* 1971. **55**, N 9. 4554–4565.
22. *Goldstein B., Szostak D.J., Ban V.S.* Langmuir evaporation from the (100), (111A), and (111B) faces of GaAs // *Surf. Sci.* 1976. **57**, N 2. 733–740.
23. *Chatillon C., Chatain D.* Congruent vaporization of GaAs(s) and stability of Ga(1) droplets at the GaAs(s) surface // *J. Cryst. Growth.* 1995. **151**, N 1–2. 91–101.
24. *Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L.* Binary alloy phase diagrams. Materials Park: ASM Int., 1990.
25. *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
26. *Murdick D.A., Zhou X.W., Wadley H.N.G., Nguyen-Manh D. Drautz R., Pettifor D.G.* Analytic bond-order potential for the gallium arsenide system // *Phys. Rev. B.* 2006. **73**, N 4. 045206-1–045206-20.
27. *Tsao J.Y., Brennan T.M., Klem J.F., Hammons B.E.* Surface-stoichiometry dependence of As₂ desorption and As₄ “reflection” from GaAs(001) // *J. Vac. Sci. Technol. A* 1989. **7**, N 3. 2138–2142.

Поступила в редакцию
28.05.2014

A Lattice Monte Carlo Model for Nanostructure Formation Analysis

A. N. Karpov¹, A. V. Zverev², A. G. Nastovjak³, S. V. Usenkov⁴, and N. L. Shwartz⁵

¹ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; prospect Lavrentieva 13, Novosibirsk, 630090, Russia; Engineer, e-mail: ank@isp.nsc.ru*

² *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; prospect Lavrentieva 13, Novosibirsk, 630090, Russia; Ph.D., Scientist, e-mail: zverev@isp.nsc.ru*

³ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; prospect Lavrentieva 13, Novosibirsk, 630090, Russia; Ph.D., Junior Scientist, e-mail: alla@isp.nsc.ru*

⁴ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; prospect Lavrentieva 13, Novosibirsk, 630090, Russia; Engineer, e-mail: simsonic@yandex.ru*

⁵ *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; prospect Lavrentieva 13, Novosibirsk, 630090, Russia; Ph.D., Senior Scientist, e-mail: nataly.shwartz@gmail.com*

Received May 28, 2014

Abstract: A kinetic lattice Monte Carlo model of semiconductor nanostructures formation with a diamond-like crystal lattice structure is proposed. Elementary events of the model are diffusion hops, adsorption, desorption, and chemical reactions. An event-scheduling algorithm to perform computations in real time for a wide temperature range is described. A modified event selection algorithm correctly takes into account rare events in simulation. Simulation results of high temperature annealing of GaAs(111)A substrates under Langmuir conditions are discussed. A good agreement between calculated and experimental values of congruent temperature and activation energies of gallium and arsenic evaporation confirms the model validity and the algorithm efficiency. The proposed model can be used to analyze the growth of filamentary silicon and gallium arsenide nanocrystals of diameter 3–50 nm and the formation of silicon clusters of size 1–20 nm in silicon dioxide.

Keywords: simulation, Monte Carlo method, nanostructures, lattice models, gallium arsenide (GaAs), silicon nanocrystals, gallium nanocrystals.

References

1. K. Binder and D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Springer, Heidelberg, 1988; Nauka, Moscow, 1995).
2. K. Binder (Ed.), *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1979; Mir, Moscow, 1982).
3. S. M. Ermakov and G. A. Mikhailov, *Statistical modelling* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].
4. A. Sadiq and K. Binder, "Diffusion of Absorbed Atoms in Ordered and Disordered Monolayers at Surfaces," *Surf. Sci.* **128**, Nos. 2–3, 350–382 (1983).
5. G. H. Gilmer and P. Bennema, "Simulation of Crystal Growth with Surface Diffusion," *J. Appl. Phys.* **43** (4), 1347–1360 (1972).
6. S. Clarke and D. D. Vvedensky, "Origin of Reflection High-Energy Electron-Diffraction Intensity Oscillations during Molecular-Beam Epitaxy: A Computational Modeling Approach," *Phys. Rev. Lett.* **58** (21), 2235–2238 (1987).
7. S. Clarke and D. D. Vvedensky, "Growth Mechanism for Molecular-Beam Epitaxy of Group-IV Semiconductors," *Phys. Rev. B* **37** (11), 6559–6562 (1988).
8. I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz, and Z. Sh. Yanovitskaya, "Influence of Schwoebel Barrier and Diffusion Anisotropy on Step Density Oscillation Amplitude during Epitaxial Growth," *Comp. Mat. Sci.* **36**, Nos. 1–2, 180–183 (2006).
9. P. Gaillard, J.-N. Aqua, and T. Frisch, "Kinetic Monte Carlo Simulations of the Growth of Silicon Germanium Pyramids," *Phys. Rev. B* **87** (12), 125310-1–125310-6 (2013).
10. D. Yu, S. Lee, and G. S. Hwang, "On the Origin of Si Nanocrystal Formation in a Si Suboxide Matrix," *J. Appl. Phys.* **102** (8), 084309-1–084309-6 (2007).
11. I. G. Neizvestny, N. L. Shwartz, Z. Sh. Yanovitskaya, and A. V. Zverev, "3D-Model of Epitaxial Growth on Porous {111} and {100} Si Surfaces," *Comput. Phys. Commun.* **147**, Nos. 1–2, 272–275 (2002).
12. A. V. Zverev, K. Yu. Zinchenko, N. L. Shwartz, and Z. Sh. Yanovitskaya, "A Monte Carlo Simulation of the Processes of Nanostructure Growth: The Time-Scale Event-Scheduling Algorithm," *Russ. Nanotekhnol.* **4**, Nos. 3–4, 85–93 (2009) [*Nanotechnol. Russ.* **4**, Nos. 3–4, 215–224 (2009)].
13. K. V. Kalgin, "Parallel Simulation of Asynchronous Cellular Automata Evolution," *Nauchno-Tekh. Vestn. Inform. Tekhnol. Mekhan. Opt.*, No. 9, 108–113 (2008).
14. E. A. Mikhantiev, I. G. Neizvestny, S. V. Usenkov, and N. L. Shwartz, "Modeling the Formation of Silicon Nanoclusters during Annealing SiO_x Layers," *Avtometriya*, No. 5, 88–97 (2011) [*Optoelectron., Instrum. Data Process.* **47** (5), 490–497 (2011)].
15. E. A. Mikhant'ev, I. G. Neizvestnyi, S. V. Usenkov, and N. L. Shvartz, "Monte Carlo Simulation of the Effect of Silicon Monoxide on Silicon Nanocluster Formation," *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **48** (7), 917–925 (2014) [*Semiconductors* **48** (7), 891–898 (2014)].
16. E. A. Mikhantiev, I. G. Neizvestny, S. V. Usenkov, and N. L. Shwartz, "Silicon Monoxide Role in Silicon Nanocluster Formation during Si-Rich Oxide Layer Annealing – Monte Carlo Simulation," *Comp. Mat. Sci.* **90**, 99–105 (2014).
17. A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, and N. L. Shwartz, "Possibilities of Monte Carlo Simulation for Examination of Nanowhisker Growth," *Pure Appl. Chem.* **82** (11), 2017–2025 (2010).
18. A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, and N. L. Shwartz, "Simulation of Growth of Silicon Nanowhiskers with Ge-Si Heterojunctions," *Poverkhnost'. Rentgen., Sinkhrotron. Neutron. Issled.*, No. 9, 62–70 (2011) [*J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* **5** (5), 870–877 (2011)].
19. M. V. Knyazeva, A. G. Nastovjak, I. G. Neizvestny, and N. L. Shwartz, "Influence of Deposition Parameters on GaAs Nanowire Growth: Monte Carlo Simulation," in *Proc. 21th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"*, St. Petersburg, Russia, June 24–28, 2013 (Ioffe Phys. Tech. Inst., St. Petersburg, 2013), pp. 292–293.
20. T. Kojima, N. J. Kawai, T. Nakagawa, et al., "Layer-by-Layer Sublimation Observed by Reflection High-Energy Electron Diffraction Intensity Oscillation in a Molecular Beam Epitaxy System," *Appl. Phys. Lett.* **47** (3), 286–288 (1985).
21. C. Y. Lou and G. A. Somorjai, "Studies of the Vaporization Mechanism of Gallium Arsenide Single Crystals," *J. Chem. Phys.* **55** (9), 4554–4565 (1971).
22. B. Goldstein, D. J. Szostak, and V. S. Ban, "Langmuir Evaporation from the (100), (111A), and (111B) Faces of GaAs," *Surf. Sci.* **57** (2), 733–740 (1976).

23. C. Chatillon and D. Chatain, "Congruent Vaporization of GaAs(s) and Stability of Ga(1) Droplets at the GaAs(s) Surface," *J. Cryst. Growth* **151**, Nos. 1–2, 91–101 (1995).

24. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM Int., Materials Park, 1990).

25. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1971; Nauka, Moscow, 1978).

26. D. A. Murdick, X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, et al., "Analytic Bond-Order Potential for the Gallium Arsenide System," *Phys. Rev. B* **73** (4), 045206-1–045206-20 (2006).

27. J. Y. Tsao, T. M. Brennan, J. F. Klem, and B. E. Hammons, "Surface-Stoichiometry Dependence of As₂ Desorption and As₄ "Reflection" from GaAs(001)," *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (3), 2138–2142 (1989).