

УДК 621.315.592

*К.А. ЛОЗОВОЙ, А.П. КОХАНЕНКО, А.В. ВОЙЦЕХОВСКИЙ***МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК GE НА SI С УЧЕТОМ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ РЕБЕР И ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ОСАЖДЕННОГО GE¹**

В работе описывается кинетическая модель роста квантовых точек германия на кремнии по механизму Странского–Крастанова, учитывающая зависимость удельной поверхностной энергии граней пирамиды от толщины смачивающего слоя германия и вклад энергии образования дополнительных ребер в изменение свободной энергии при формировании квантовой точки. Рассчитываются функция свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок, критическая толщина перехода от двумерного к трехмерному росту, поверхностная плотность и функция распределения островков по размерам.

Ключевые слова: квантовые точки, кремний, германий, молекулярно-лучевая эпитаксия, свободная энергия, критическая толщина, средний размер, поверхностная плотность.

Гетероструктуры с квантовыми точками германия на кремнии являются перспективными для применения в солнечных элементах и фотодетекторах видимого и инфракрасного диапазонов. Одним из основных методов их синтеза является самоорганизация квантовых точек в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Так как этот процесс является самопроизвольным, то управлять параметрами формируемого массива островков можно лишь косвенно: меняя температуру роста, интенсивность потоков осаждаемых веществ и количество напыленного материала. Поэтому необходимо уметь по заданным условиям синтеза предсказать, каковы будут основные характеристики получаемого ансамбля нанокластеров: поверхностная плотность, средний размер, распределение островков по размерам. Именно эти величины определяют основные приборные характеристики гетероструктур с квантовыми точками [1–3].

Существует несколько моделей описания процессов, которые происходят при самоорганизованном росте квантовых точек в системах, рассогласованных по постоянной решетки. Среди них можно выделить так называемую кинетическую модель, опирающуюся на классическую теорию зародышеобразования [4–7]. Основным достоинством этой модели является возможность описания динамики зарождения и формирования островков, что позволяет определить не только поверхностную плотность и средний размер островков, но и предсказать распределение квантовых точек по размерам. Основой для построения этой модели является выражение для изменения свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя, образующегося на поверхности подложки, в островок. Обычно учитывается вклад в изменение свободной энергии за счет увеличения поверхностной энергии при образовании трехмерного кластера, релаксации упругих напряжений, возникающих из-за наличия в системе рассогласования по параметру кристаллической решетки, а также за счет уменьшения притяжения атомов к подложке. Однако недавние теоретические и экспериментальные исследования [8–10] показали, что для корректного описания процессов происходящих при формировании квантовых точек и для объяснения ряда экспериментально наблюдаемых эффектов к этим составляющим в выражении для свободной энергии системы необходимо добавить слагаемое, отвечающее за дополнительную энергию, появляющуюся из-за образования дополнительных ребер при формировании островка.

Кроме того, для удельной поверхностной энергии грани (105) традиционно использовалось приближение $\gamma(105) \approx \gamma(100)$. Однако последние теоретические исследования [11–13] показывают, что поверхностная энергия грани (105) меньше, чем для направления (100). Более того, в этих работах было продемонстрировано, что эти энергии зависят от количества осажденного на поверхность германия. Значения поверхностной энергии обоих типов граней уменьшаются от своего максимального значения при $h = 0$ и выходят на насыщение при толщине смачивающего слоя $h \approx 6$ МС. Поэтому нами в отличие от предыдущих расчетов были изменены значения параметров $\gamma(105)$ и $\gamma(100)$. На основе ab initio расчетов [13] мы выбрали для зависимости поверхностной энергии от перенапряжения смачивающего слоя ζ следующие выражения:

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-98023 p_сибирь_a.

$$\gamma(100) = [\gamma_0(100) - \gamma_\infty(100)]e^{-B_{100}\zeta} + \gamma_\infty(100), \quad (1)$$

$$\gamma(105) = [\gamma_0(105) - \gamma_\infty(105)]e^{-B_{105}\zeta} + \gamma_\infty(105), \quad (2)$$

где γ_0 и γ_∞ – удельная поверхностная энергия грани для чистого кремния (в отсутствие смачивающего слоя) и для случая напряженного чистого германия (бесконечно большая толщина смачивающего слоя), соответственно, B_{100} и B_{105} – безразмерные параметры, характеризующие скорость изменения удельных поверхностных энергий с толщиной осажденного германия.

При расчетах изменения свободной энергии при переходе атомов из смачивающего слоя в островок, критической толщины перехода, поверхностной плотности и функции распределения островков по размерам нами использовались выражения, полученные в работе [14]. При этом всюду учитывалась зависимость удельной поверхностной энергии от толщины осажденного германия со следующими значениями для параметров модели [13]: $\gamma_0(100) = 1450$ эрг/см², $\gamma_0(105) = 1440$ эрг/см², $\gamma_\infty(100) = 1000$ эрг/см², $\gamma_\infty(105) = 920$ эрг/см², $B_{100} = 1.02$, $B_{105} = 0.85$.

Основным следствием учета зависимости удельной поверхностной энергии от толщины слоя германия является более сложная зависимость функции изменения свободной энергии ΔF от перенапряжения смачивающего слоя ζ :

$$\Delta F(i, \zeta) = A(\zeta)i^{\frac{2}{3}} - B\zeta i + Ci^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

где i – число атомов в островке. Параметр A , зависящий через удельную энергию граней от ζ , отвечает за вклад поверхностной энергии в изменение свободной энергии, а константа B – за релаксацию упругих напряжений и ослабление притяжения атомов к подложке. Третье слагаемое в выражении (3) описывает изменение свободной энергии атомов за счет образования дополнительных ребер.

В начале для простоты рассчитаем критическую толщину перехода по Странскому–Крастанову в модели, не учитывающей изменение энергии ребер при образовании островка.

Рассмотрим два случая. Во-первых, посчитаем критическую толщину перехода в предположении постоянства поверхностных энергий граней (100) и (105). Расчеты дают в этом случае для температуры роста $T = 470$ °C и скорости осаждения германия $V = 0.07$ МС/с величину $h_c = 5.14$ МС, которая хорошо согласуется с экспериментом [7]. Во-вторых, с учетом зависимости удельной поверхностной энергии от количества осажденного германия получаем для максимальной толщины смачивающего слоя величину $h_c \approx 3$ МС, которая говорит о том, что островки начинают формироваться практически сразу же по достижении смачивающим слоем равновесной толщины h_{eq} . В этом случае образование граней (105) энергетически выгодно, что резко расходится со старыми представлениями о том, что переход от двумерного к трехмерному росту сопровождается увеличением поверхностной энергии. Полученные в недавних работах значения для удельной поверхностной энергии граней (105) значения говорят о том, что образование острого островка энергетически выгодно за счет меньшей удельной энергии граней (105) по сравнению с гранями (100) даже несмотря на увеличение полной площади поверхности. Однако полученная величина $h_c \approx 3$ МС не соответствует в действительности наблюдаемым по изменению картины дифракции быстрых электронов значениям для критической толщины перехода в системе Ge/Si(100). Становится ясно, что не учтен какой-то энергетически невыгодный фактор, который препятствовал бы столь раннему образованию зародышей островков. Скорее всего, таким фактором является увеличение свободной энергии при образовании островка за счет дополнительной энергии образования новых ребер.

Действительно, при учете этого вклада и рассмотрении полной модели [14] для критической толщины перехода по Странскому–Крастанову при тех же условиях синтеза $T = 470$ °C и $V = 0.07$ МС/с мы видим значительный рост величины h_c по сравнению с величиной $h_c = 3$ МС. Так, уже при выборе в качестве величины удельной энергии ребер значения $\beta = 1.5 \cdot 10^{-6}$ эрг/см, рассчитанного теоретически в предположении идеальной пирамидальной формы островка с идеальной границей между гранями в работе [10], мы получаем для максимальной толщины смачивающего слоя значение $h_c \approx 3.2$ МС, которое, впрочем, еще достаточно невелико.

Однако в реальности верхняя область островка обычно сильно неупорядоченна и не имеет идеальной реконструкции атомов. Например, в работе [9] в этой области наблюдалось уплощение на 1–2 нм. Для описания эффектов, возникающих в связи с этим уплощением в работе [9] была сделана удачная попытка увеличить удельную энергию ребер для того, чтобы таким образом

охарактеризовать неидеальность огранки. Для объяснения экспериментально наблюдаемых фактов в рамках упрощенной модели была использована величина приблизительно в 10 раз большая, чем в работе [10]. Однако столь высокое значение удельной энергии в рамках нашей модели приводит к получению нереалистичных значений для критической толщины перехода ($h_c \approx 19$ МС), поверхностной плотности ($N = 1.4 \cdot 10^9$ см⁻²) и среднего размера квантовых точек ($L_{av} = 85$ нм).

При выборе же в качестве удельной энергии ребер величины $\beta = 6 \cdot 10^{-6}$ эрг/см получим для критической толщины перехода $h_c \approx 5.1$ МС, что уже хорошо соответствует действительности. При таком выборе величины удельной энергии ребер расчеты дают для поверхностной плотности островков значение $N = 6.2 \cdot 10^{10}$ см⁻², а также средний размер островков в ансамбле $L_{av} = 23.5$ нм (что согласуется с данными из работы [7]: $N = 3.6 \cdot 10^{10}$ см⁻² и $L_{av} = 27$ нм, соответственно).

Таким образом, для более полного описания начальных стадий роста квантовых точек германия на поверхности кремния необходимо принимать во внимание зависимость удельной поверхностной энергии граней островка от толщины смачивающего слоя германия, а также учитывать вклад энергии образования дополнительных ребер в изменение свободной энергии при росте квантовой точки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В., Соколов Л.В., Никифоров А.И., Якимов А.И., Фойхтлендер Б. // ФТП. – 2000. – Т. 34. – № 11. – С. 1281-1299.
2. Brunner K. // Rep. Prog. Phys. – 2002. – V. 65. – № 27. – P. 27-72.
3. Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L. // Physics Reports. – 2013. – V. 522. – P. 59-189.
4. Osipov A.V., Kukushkin S.A., Schmitt F., Hess P. // Physical Review B. – 2001. – V. 64. – P. 205421 (1-6).
5. Osipov A.V., Schmitt F., Kukushkin S.A., Hess P. // Applied Surface Science. – 2002. – V. 188. – P. 156-162.
6. Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Ustinov V.M. // Physical Review B. – 2003. – V. 68. – P. 075409 (1-9).
7. Дубровский В.Г. // ФТП. – 2006. – Т. 40. – № 10. – С. 1153-1160.
8. Chen G., Sanduijav B., Matei D., Springholz G., Scopece D., Beck M.J., Montalenti F., Miglio L. // Physical Review Letters. – 2012. – V. 108. – P. 055503 (1-5).
9. Montalenti F., Scopece D., Miglio L. // Comptes Rendus Physique. – 2013. – V. 14. – P. 542-552.
10. Reiford C.M., Asta M., Miksis M.J., Voorhees P.W., Webb E.B. // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – P. 075311 (1-8).
11. Lu G.-H., Liu F. // Physical Review Letters. – 2005. – V. 94. – P. 176103 (1-4).
12. Lu G.-H., Cuma M., Liu F. // Physical Review B. – 2005. – V. 72. – P. 125415 (1-6).
13. Scopece D., Montalenti F., Beck M.J. // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – P. 085312 (1-11).
14. Lozovoy K. A., Kokhanenko A. P., Voitsekhovskii A. V. // Crystal Growth & Design. – 2015. – V. 15. – № 3. – P. 1055-1059.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: lka@sibmail.com

Лозовой Кирилл Александрович, аспирант;
Войцеховский Александр Васильевич, д.ф.-м.н., зав. каф., профессор;
Коханенко Андрей Павлович, д.ф.-м.н., профессор.

K.A. LOZOVY, A.P. KOKHANENKO, A.V. VOITSEKHOVSKII

MODELING OF GROWTH OF GERMANIUM QUANTUM DOTS ON SILICON TAKING INTO ACCOUNT THE ENERGY OF ADDITIONAL EDGES FORMATION AND DEPENDENCE OF SURFACE ENERGY ON A THICKNESS OF DEPOSITED GERMANIUM

In the paper a kinetic model of germanium quantum dots Stranski–Krastanow growth on silicon is described. This model takes into account dependence of specific surface energy of facets of pyramid on the wetting layer thickness and additional edges formation energy contribution to the change of free energy during the quantum dot nucleation. The change of free energy during the transition of atoms from the wetting layer to the island, the critical thickness of transition from 2D to 3D growth, surface density and island size distribution function are calculated using this model.

Keywords: quantum dots, silicon, germanium, molecular beam epitaxy, free energy, critical thickness, average size, surface density.

REFERENCES

1. Pchelyakov O.P., Bolkhovityanov Yu.B., Dvurechenskii A.V., Sokolov L.V., Nikiforov A.I., Yakimov A.I., Foightlender B. Kremnii-germanievye nanostruktury s kvantovymi tochkami: mekhanizmy obrazovaniya i elektricheskie svoystva, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2000, vol. 34, no. 11, pp. 1281-1299. (In Russ.)
2. Brunner K. Si/Ge nanostructures, *Rep. Prog. Phys.* – 2002, vol. 65, no. 27, pp. 27-72.
3. Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L. Growth and self-organization of SiGe nanostructures, *Phys. Rep.*, 2013, vol. 522, pp. 59-189.
4. Osipov A.V., Kukushkin S.A., Schmitt F., Hess P. Kinetic model of coherent island formation in the case of self-limiting growth, *Phys. Rev. B.*, 2001, vol. 64, pp. 205421 (1-6).
5. Osipov A.V., Schmitt F., Kukushkin S.A., Hess P. Stress-driven nucleation of coherent islands: theory and experiment, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, vol. 188, pp. 156-162.
6. Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Ustinov V.M. Kinetics of the initial stage of coherent island formation in heteroepitaxial systems, *Phys. Rev. B.*, 2003, vol. 68, pp. 075409 (1-9).
7. Dubrovskii V. G. Raschet funktsii raspredeleniya kvantovykh tochek po razmeram na kineticheskoy stadii rosta, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2006, vol. 40, no. 10, pp. 1153-1160.
8. Chen G., Sanduijav B., Matei D., Springholz G., Scopece D., Beck M.J., Montalenti F., Miglio L. Formation of Ge Nanoripples on Vicinal Si (1110): From Stranski-Krastanow Seeds to a Perfectly Faceted Wetting Layer, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 108, pp. 055503 (1-5).
9. Montalenti F., Scopece D., Miglio L. One-dimensional Ge nanostructures on Si(001) and Si(1 1 10): Dominant role of surface energy, *Comptes Rendus Physique*, 2013, vol. 14, pp. 542-552.
10. Retford C.M., Asta M., Miksis M.J., Voorhees P.W., Webb E.B. Energetics of {105}-faceted Ge nanowires on Si(001): An atomistic calculation of edge contributions, *Phys. Rev. B.*, 2007, vol. 75, pp. 075311 (1-8).
11. Lu G.-H., Liu F. Towards Quantitative Understanding of Formation and Stability of Ge Hut Islands on Si(001), *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 94, pp. 176103 (1-4).
12. Lu G.-H., Cuma M., Liu F. First-principles study of strain stabilization of Ge(105) facet on Si(001), *Phys. Rev. B.*, 2005, vol. 72, pp. 125415 (1-6).
13. Scopece D., Montalenti F., Beck M.J. Stability of Ge on Si (1 1 10) surfaces and the role of dimer tilting, *Phys. Rev. B.*, 2012, vol. 85, pp. 085312 (1-11).
14. Lozovoy K. A., Kokhanenko A. P., Voitsekhovskii A. V. Influence of edge energy on modeling the growth kinetics of quantum dots, *Cryst. Growth Des.*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 1055-1059.

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia
E-mail: lka@sibmail.com

Lozovoy Kirill Aleksandrovich, Post-graduate student;
Kokhanenko Andrey Pavlovich, Prof., Dr. Sc. ;
Voitsekhovskii Alexander Vasilievich, Prof., Dr. Sc.