

УДК 621.315.592

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ КЛИНОВИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ГЕРМАНИЯ НА КРЕМНИИ

© 2014 г. А. В. Войцеховский, А. П. Коханенко, К. А. Лозовой

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: lka@sibmail.com

В работе описана математическая модель расчета зависимостей параметров самоорганизующихся квантовых точек (КТ) германия на кремнии от условий роста в методе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Проведен расчет энергий образования пирамидальных и клиновидных островков в системе Ge/Si(001) с учетом вкладов поверхностной энергии, релаксации упругих напряжений и уменьшения энергии притяжения атомов к подложке.

DOI: 10.7868/S0367676514100226

Начиная с 90-х годов XX века полупроводниковые материалы, содержащие кластеры Ge нанометровых размеров (квантовые точки, КТ), нашли самое широкое применение в оптоэлектронике. Они применяются для создания светоизлучающих и фотоприемных устройств, на равных конкурирующих с традиционными оптоэлектронными материалами, такими как соединения $A^{III}B^V$. Повышение эффективности устройств на основе наногетероструктур Si с квантовыми точками Ge достигается благодаря проявлению эффектов пространственного квантования, когда геометрические размеры наноструктур составляют менее 100 нм и реализуется максимально высокая плотность массивов КТ [1–3]. В таких массивах квантовых точек проявляются многие наноразмерные явления, которые обеспечивают перспективу их использования в устройствах нано- и оптоэлектроники [4, 5], в частности для применений в волоконно-оптических линиях связи и для создания солнечных элементов.

В настоящее время наиболее перспективный метод формирования квантовых точек основан на эффектах самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных системах. Поскольку в процессе роста островки образуются самопроизвольно, управлять их морфологией можно, только изменяя условия синтеза: температуру подложки, скорость осаждения, количество нанесенного материала [1, 6–8]. Кроме того, заметно отличаются по своим характеристикам массивы германиевых кластеров, выращенных на поверхностях с различной кристаллографической ориентацией [9], на предварительно окисленной поверхности кремния [10]. К дополнительным способам управления параметрами системы можно также отнести использование сурфактантов [1] и литографии [11], радиационное воздействие на структуру [12, 13] и т.д.

Осаждение Ge на Si может быть в первом приближении описано как классический процесс роста по Странскому–Крастанову. Самоорганизация квантовых точек происходит через классические этапы нуклеации и последующего роста островка. Однако рост пленок Ge включает в действительности множество гораздо более сложных механизмов, которые не принимаются в расчет упрощенной схемой роста по Странскому–Крастанову и требуют своего детального изучения как непосредственно влияющие на структуру образуемых массивов квантовых точек.

Несмотря на ведущиеся в последние 20 лет интенсивные исследования, многие важные особенности перехода к трехмерному росту в системе Ge/Si(001) остаются неясными, что связано со сложностью и неоднозначностью влияния упругих напряжений на протекание атомных процессов роста, таких как, например, поверхностная диффузия, образование зародышей и рост островков.

Кроме получения массивов квантовых точек малых размеров и высокой плотности еще более сложной представляется задача формирования однородных массивов германиевых кластеров. Для эффективного приборного применения необходимо создавать гетероструктуры с очень узким распределением квантовых точек по размерам, так как именно это обеспечивает наилучшие условия для проявления квантовых эффектов. Желаемое распределение квантовых точек по размерам может быть достигнуто лишь путем тщательного подбора и постоянного контроля росто-вых условий, ориентации подложки, последовательности слоев и т.д.

Таким образом, задача, которая сегодня стоит перед исследователями, — это разработка технологии создания плотных и однородных массивов ультрамалых квантовых точек на подложках боль-

ших размеров. А для того чтобы найти подход к улучшению однородности массивов нанокластеров Ge, необходимо провести морфологическое исследование кластеров, образующих массивы.

Исследования массивов плотноупакованных нанокластеров Ge на поверхности Si(001) показали [8, 14], что состав ансамбля hut-кластеров неоднороден: есть несколько видов hut-кластеров, отличающихся геометрической формой и поведением в процессе образования массива. Массивы островков состоят из набора морфологически различных hut-кластеров, важнейшими из которых являются пирамидальные (hut) и клиновидные (wedge) кластеры, представляющие собой пирамиды с квадратным и прямоугольным основанием соответственно. Оба типа кластеров имеют одинаковое отношение ширины основания к высоте, близкое к десяти. Ширина основания клиновидного кластера обычно меньше, чем сторона основания пирамиды. Так как эти два вида кластеров имеют разное атомное строение, структурные переходы между ними невозможны. Было обнаружено также, что клиновидные кластеры доминируют в массивах, образующихся при низких температурах, а их доля растет вместе с ростом толщины осажденного германия [8, 14]. Однако роль наличия различных видов островков в кинетике формирования массива квантовых точек до сих пор изучена слабо.

Для различных применений необходимо создавать гетероструктуры с КТ с различными свойствами, которые определяются такими параметрами КТ, как их поверхностная плотность, форма и латеральный размер (размер в плоскости основания), поэтому важной задачей теории является расчет оптимальных условий роста для создания тех или иных гетероструктур, а также сравнение кинетики формирования массивов квантовых точек различной формы.

При численном описании различных стадий формирования квантовых точек германия на кремнии мы будем опираться на модель, предложенную в работе [15] для пирамидальных кластеров с квадратным основанием.

Однако, так как островки на стадии зарождения имеют форму пирамид как с прямоугольным, так и с квадратным основанием [14], для моделирования параметров удлинённых квантовых точек необходимо модернизировать модель для учета наличия этих двух форм островков. Нам представляется, что можно сделать это при помощи учета изменения площади боковой поверхности, площади и периметра основания островка и коэффициента Ратша–Зангвилла для упругой релаксации.

Для расчета кинетики формирования клиновидных (wedge) кластеров, как и в случае пирамидальных (hut) кластеров, необходимо прежде всего определить свободную энергию образования островка как функцию его размера.

Будем считать, что отношение длины основания wedge-кластеров к ширине основания равно r и распределено случайным образом и достаточно равномерно в интервале от немногим более единицы до десяти. Тогда связь между числом атомов в островке i и его латеральным размером (шириной) L определяется выражением

$$i = \left(\frac{L}{\alpha l_0} \right)^3 \quad (1)$$

с геометрическим фактором

$$\alpha = \left(\frac{12d_0 \operatorname{ctg} \varphi}{(3r-1)l_0} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где l_0 — среднее расстояние между атомами на поверхности, d_0 — высота монослоя (МС), а φ — угол между боковой гранью островка и его основанием.

При росте по механизму Странского–Крастанова за счет диффузии атомов из смачивающего слоя, стимулированной упругими напряжениями, в случае пирамидальных островков с прямоугольным основанием и постоянным углом при основании φ свободная энергия (выраженная в единицах $k_B T$, T — температура подложки, k_B — постоянная Больцмана) имеет вид, аналогичный виду для пирамидальных кластеров с квадратным основанием [15]:

$$\Delta F(i) = A i^{2/3} - B \zeta i, \quad (3)$$

где ζ — перенапряжение смачивающего слоя. С учетом различной геометрической формы КТ параметры A и B будут иметь вид

$$A = \frac{r[\gamma(\varphi)/\cos \varphi - \gamma(0)]\alpha^2 l_0^2}{k_B T}, \quad (4)$$

$$B = \frac{[1 - Z(\varphi)]\lambda \varepsilon_0^2 l_0^2 d_0}{k_B T} \ln \left\{ \frac{\Psi_0}{d_0 [1 - Z(\varphi)]\lambda \varepsilon_0^2} \right\}, \quad (5)$$

где $\gamma(0)$ и $\gamma(\varphi)$ — удельные поверхностные энергии основания и боковых граней пирамиды, λ — модуль упругости материала, ε_0 — рассогласование решеток, Ψ_0 — плотность смачивающей энергии на поверхности подложки, ζ — перенапряжение смачивающего слоя.

Величину коэффициента упругой релаксации Z можно рассчитать в рамках модели Ратша–Зангвилла, согласно которой эффективный параметр несоответствия решеток уменьшается при переходе от нижнего слоя атомов к верхнему из-за того, что верхний слой содержит дополнительное число релаксированных атомов у каждого края островка по сравнению с нижним слоем [9, 16].

При заданных энергетических и геометрических параметрах системы выражения (3)–(5) позволяют рассчитать свободную энергию образования удлинённого островка как функцию его размера.

Относительная релаксация

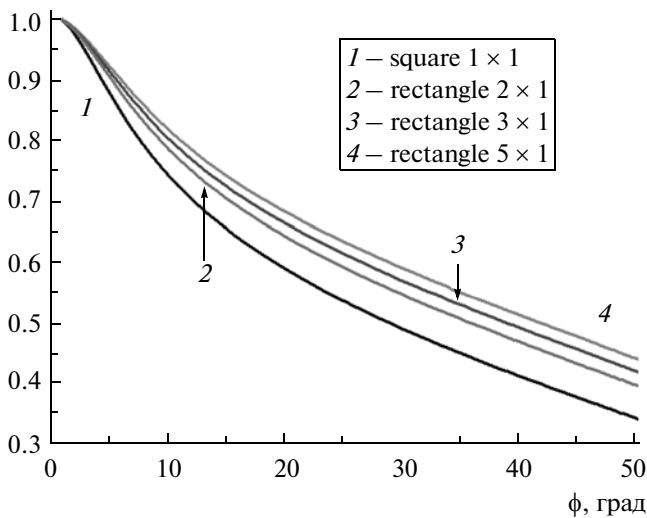


Рис. 1. Коэффициент релаксации упругой энергии в когерентном островке Z как функция контактного угла ϕ для пирамид с квадратным и прямоугольным основанием (для разных отношений длин большей и меньшей сторон r) [18].

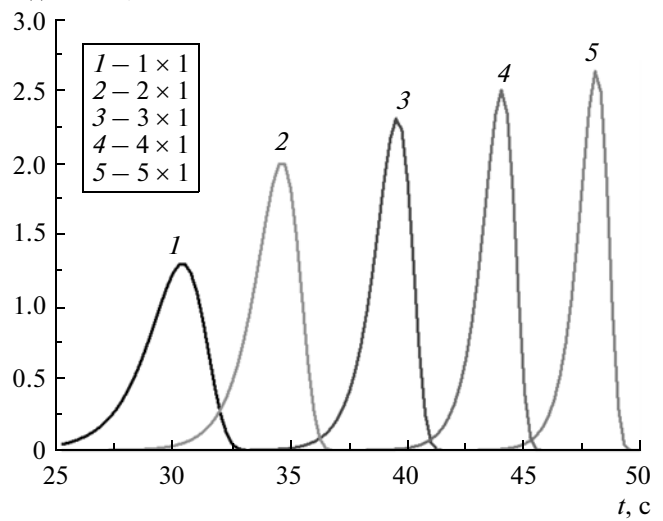
 $I(t) \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ 

Рис. 2. Зависимость скорости зарождения клиновидных островков с $r = 1 \dots 5$ от времени в системе Ge/Si(001) при температуре поверхности $T = 470^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0.07 \text{ МС} \cdot \text{с}^{-1}$.

Скорость зарождения островков определяется формулой Зельдовича [17]

$$I = \frac{W^+(i_c)}{l_0^2} \sqrt{\frac{\Delta F''(i_c)}{2\pi}} e^{-\Delta F(i_c)}, \quad (6)$$

где $W^+(i_c)$ — скорость поступления атомов к островку критического размера, а i_c — критический размер, при котором свободная энергия имеет максимум

$$i_c = \left(\frac{2A}{3B\zeta} \right)^3. \quad (7)$$

Для нахождения $W^+(i_c)$ для островков пирамидальной формы с прямоугольным основанием воспользуемся моделью, использованной в [9, 15], но учтем изменение периметра их основания и соответственно области сбора атомов

$$\frac{di}{dt} = \frac{2(r+1)D\alpha B\zeta}{l_0^2} i^{1/3}, \quad (8)$$

где D — коэффициент диффузии атомов из смачивающего слоя в островки, вызванной полем упругих напряжений вокруг границы островка длины $12L$. Для смачивающего слоя равновесной толщины $di/dt = 0$, что позволяет найти $W^+(i)$:

$$W^+(i) = \frac{2(r+1)D\alpha B(\zeta+1)}{l_0^2} i^{1/3}. \quad (9)$$

Для скорости зарождения островков удлиненной формы в зависимости от перенапряжения смачивающего слоя получаем формулу

$$I(\zeta) = \frac{a}{\tau l_0^2} \zeta(\zeta+1) e^{-\Delta F(i_c)}, \quad (10)$$

где

$$a = \frac{3B}{4\sqrt{\pi A}}, \quad (11)$$

$$\tau = \frac{3l_0^2 v}{4(r+1)\alpha BD}, \quad (12)$$

v — параметр обрезания поля упругих напряжений [9].

Весь дальнейший расчет кинетики формирования клиновидных кластеров ведется аналогично пирамидальным [15, 18, 19] с квадратным основанием, но с пересчитанными параметрами, которые были перечислены выше.

Для расчетов использовались следующие значения материальных параметров [9, 15]: $\lambda = 1.27 \cdot 10^{12} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}$, $\epsilon_0 = 0.042$, $d_0 = 0.145 \text{ нм}$, $l_0 = 0.395 \text{ нм}$, $\Psi_0 = 450 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, $\gamma(0) \approx \gamma(\phi) = 800 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, $\phi = 20^\circ$, $h_{\text{eq}} = 3 \text{ МС}$, $v = 10$, $D = 6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Проводился расчет параметров пирамидальных и клиновидных квантовых точек с различным отношением длин большей и меньшей сторон. На рис. 1 приведены результаты расчета на основе аппроксимации Ратша—Зангвилла коэффициента релаксации упругой энергии в когерентном островке Z в зависимости контактного угла ϕ для пирамид с квадратным и прямоугольным основанием (для разных r) [18].

Из сравнения скоростей зарождения островков видно, что островки с более высокими значениями r образуются несколько позже и их зарождение происходит более интенсивно (рис. 2), что, по нашему мнению, может объяснить наблюдае-

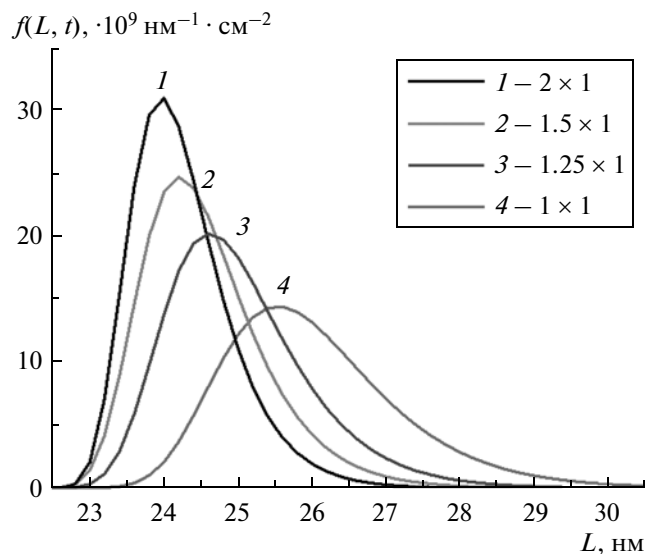


Рис. 3. Функция распределения $f(L, t)$ wedge-кластеров с $r = 1...2$ по ширине основания L при температуре поверхности $T = 470^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0.07 \text{ МС} \cdot \text{с}^{-1}$.

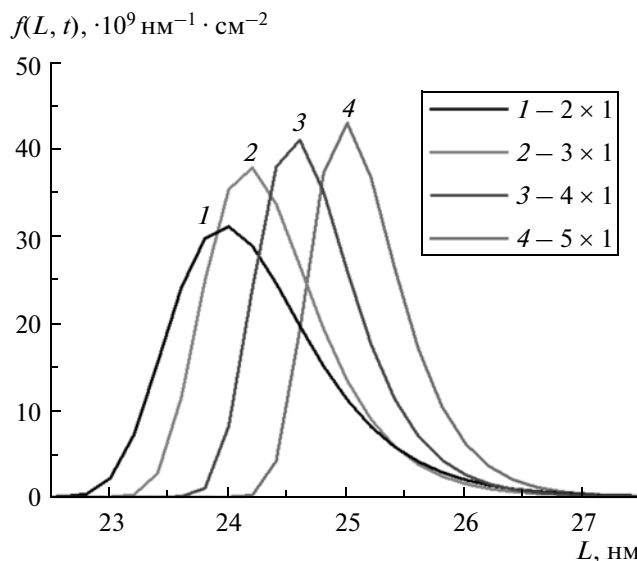


Рис. 4. Функция распределения $f(L, t)$ wedge-кластеров $r = 2...5$ по ширине основания L при температуре поверхности $T = 470^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0.07 \text{ МС} \cdot \text{с}^{-1}$.

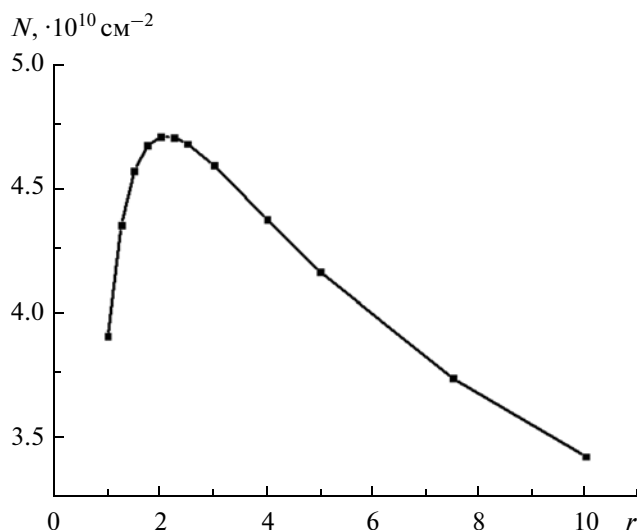


Рис. 5. Поверхностная плотность wedge-кластеров Ge на поверхности Si(001) с различным r при температуре поверхности $T = 470^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0.07 \text{ МС} \cdot \text{с}^{-1}$.

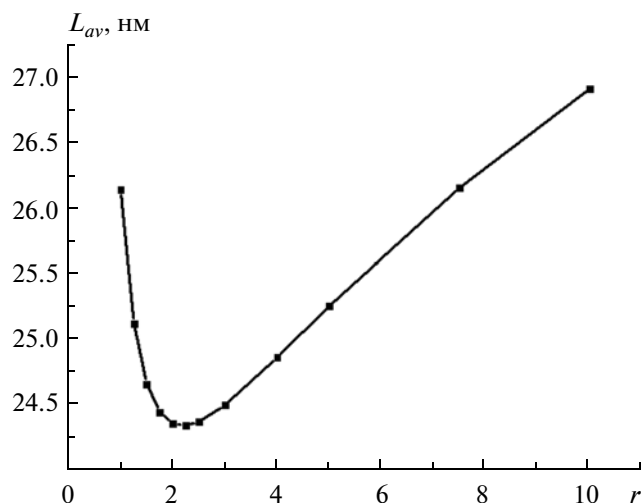


Рис. 6. Средний размер wedge-кластеров Ge на поверхности Si(001) с различным r при температуре поверхности $T = 470^\circ\text{C}$ и скорости осаждения $V = 0.07 \text{ МС} \cdot \text{с}^{-1}$.

мое в эксперименте [8, 14, 20] увеличение доли клиновидных кластеров в массивах квантовых точек на более поздних стадиях роста.

Моделирование динамики роста квантовых точек позволяет оценить (рис. 3–6) поверхностную плотность и распределение по размерам островков различной формы. Результаты вычислительных экспериментов показывают, что для одних и тех же параметров роста средние размеры клиновидных островков с небольшим значением

r меньше (рис. 3, 4), меньше и их разброс по размерам, а поверхностная плотность больше, чем для пирамидальных кластеров, что делает их более привлекательными для приборных применений. Однако следует также заметить, что поверхностная плотность N и средний размер L_{av} клиновидных островков немонотонно зависят от отношения длины основания к его ширине. Существует выделенная форма квантовых точек с $r \approx 2$ (рис. 5, 6) для которой при заданных условиях роста средний раз-

мер минимален, а поверхностная плотность, наоборот, достигает своего наибольшего значения.

При увеличении отношения длин сторон основания от двух до порядка семи поверхностная плотность островков постепенно уменьшается, а их средний размер возрастает, достигая при $r \approx 6-8$ значений, соответствующих пирамидальному кластеру с квадратным основанием. При дальнейшем увеличении r тенденция роста среднего размера и уменьшения плотности сохраняется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предпринята попытка разработки кинетической модели процессов, протекающих на начальных стадиях формирования квантовых точек различной формы в системе Ge/Si(100). Данная модель позволяет в зависимости от заданных температуры, скорости, а также других условий роста рассчитать распределение квантовых точек по размерам и их поверхностную плотность — характеристики, непосредственно определяющие параметры оптоэлектронных приборов на основе гетероструктур. На основании численных расчетов сделан вывод о том, что существует выделенный тип клиновидных квантовых точек с соотношением сторон основания 2 : 1, для которого при одинаковых условиях роста достигается максимальная плотность островков, а средний размер имеет наименьшее значение.

Исследование выполнено в рамках программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского государственного университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки, Госзадание, проект № 16.1032.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. № 11. С. 1281.
2. Wang K.L., Cha D., Liu J., Chen C. // Proc. IEEE. 2007. V. 95. P. 1866.
3. Пчеляков О.П., Двуреченский А.В., Никифоров А.И., Войцеховский А.В., Григорьев Д.В., Коханенко А.П. // Изв. вузов. Физика. 2010. № 9. С. 59.
4. Алфёров Ж.И. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 1. С. 3.
5. Войцеховский А.В., Коханенко А.П., Лозовой К.А. и др. // Успехи прикл. физики. 2013. Т. 1. № 3. С. 338.
6. Brunner K. // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. P. 27.
7. Wang K.L., Tong S., Kim H. // J. Mater. Sci. Semicond. Proc. 2005. V. 8. P. 389.
8. Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L. // Phys. Rep. 2013. V. 522. P. 59.
9. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Schmitt F., Hess P. // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. № 10. С. 1177.
10. Никифоров А.И., Ульянов В.В., Пчеляков О.П. и др. // Физика тв. тела. 2004. Т. 46. № 1. С. 80.
11. Novikov P.L., Smagina J.V., Vlasov D.Yu. et al. // AIP Conf. Proc.: 30th Int. Conf. Physics of Semiconductors (25–30 July 2010). 2010. V. 1399. P. 221.
12. Смагина Ж.В., Зиновьев В.А., Ненашев А.В. и др. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 3. С. 593.
13. Красильник З.Ф., Кудрявцев К.Е., Качемцев А.Н. и др. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 2. С. 230.
14. Аранкина Л.В., Юрьев В.А. // Успехи физ. наук. 2010. Т. 180. № 3. С. 289.
15. Дубровский В.Г. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 10. С. 1153.
16. Ratsch C., Zangwill A. // Surf. Sci. 1993. V. 293. P. 123.
17. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. Т. 168. С. 1083.
18. Lozovoy K.A., Voitsekhovskiy A.V., Kokhanenko A.P., Satdarov V.G. // Surf. Sci. 2014. V. 619. P. 1.
19. Лозовой К.А., Войцеховский А.В., Коханенко А.П. // Изв. вузов. Физика. 2013. № 9/2. С. 17.
20. Kaniewska M., Engström O., Karmous A. et al. // Solid State Electron. 2013. V. 83. P. 99.