

Зарождение когерентных полупроводниковых островков при росте по механизму Странского–Крастанова, индуцированное упругими напряжениями

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов[¶], F. Schmitt*, P. Hess*

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

*Institute of Physical Chemistry, University of Heidelberg,
INF 253, 69120 Heidelberg, Germany

(Получена 18 марта 2002 г. Принята к печати 22 марта 2002 г.)

В реальном времени методом спектральной эллипсометрии исследовался рост островков Ge на двух типах поверхности Si (100) и (111). Обнаружено, что оба случая соответствуют росту Странского–Крастанова, т. е. вначале образуется смачивающий слой из Ge и лишь затем на поверхности этого слоя растут островки новой фазы. Однако на поверхности (100) зарождение островков сопровождается существенным уменьшением толщины смачивающего слоя, тогда как на (111) островки зарождаются и растут на смачивающем слое постоянной толщины. Так как на поверхности (100) атомы Ge переходят из смачивающего слоя в островки, существенно уменьшая при этом упругую энергию системы (но увеличивая поверхностную энергию), делается вывод о том, что в данном случае именно упругая энергия является основной движущей силой процесса зарождения островков. Развита термодинамическая и кинетическая теория процесса зарождения островков из смачивающего слоя под действием упругой энергии. Введено новое понятие — перенапряжение — по аналогии с пересыщением и переохлаждением. Описана временная эволюция толщины смачивающего слоя, скорости зародышеобразования и поверхностной концентрации островков новой фазы. Проведено сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными, полученными эллипсометрическим моделированием, и показано их хорошее соответствие друг другу.

1. Введение

Самоорганизованный рост по механизму Странского–Крастанова когерентных полупроводниковых островков, не содержащих дефектов несоответствия решеток, активно используется в настоящее время для получения упорядоченных структур наноразмерных квантовых точек [1,2]. Огромный интерес к таким системам вызван перспективами их практического использования в оптоэлектронике вследствие локализации носителей заряда вблизи квантовых точек [3]. Для того чтобы управлять морфологией островков в процессе их роста, необходимо выявить движущую силу процесса зародышеобразования. Существуют два основных механизма. Первый — классическое зарождение за счет высокой концентрации адсорбированных атомов на поверхности смачивающего слоя, второй — неклассическое зарождение из атомов самого смачивающего слоя под действием упругой энергии [1,2,4–7]. В первом случае свободная энергия островка понижается за счет разности химических потенциалов атомов в двумерном газе адсорбата и в самом островке, во втором — за счет разности химических потенциалов атомов в смачивающем слое и в островке (в этом случае химический потенциал определяется разностью упругой энергии и энергии смачивания). Рост островков по первому механизму происходит на смачивающем слое постоянной толщины. Во втором случае толщина смачивающего слоя должна при зарождении уменьшаться, так как часть атомов смачивающего слоя переходит

в островки для того, чтобы прежде всего уменьшить упругую энергию [1,7].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы выявить движущую силу и механизм зарождения островков новой фазы для одной из классических систем Странского–Крастанова — германия на кремнии и построить соответствующую теорию. Исследования велись при росте на двух поверхностях Si (100) и (111). Хорошо известно, что рост на этих поверхностях протекает совершенно по-разному [2]. Метод спектроскопической эллипсометрии использовался для измерения в реальном времени толщины смачивающего слоя и общего объема островков.

2. Диагностика образования островков методом спектроскопической эллипсометрии

2.1. Методика эксперимента

Пленки германия напылялись методом химического осаждения из пара в вакуумной камере, оборудованной спектроскопическим эллипсометром и масс-спектрометром. Дигерман Ge₂H₆, разбавленный чистым гелием, использовался в качестве прекурсора в области давлений от $4 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ мбар. Температура образцов измерялась инфракрасным пирометром. Размеры и плотность островков измерялись с помощью атомно-силового микроскопа, работающего в контактном режиме с ультрауровневыми острями. Использовались поверхности (100) и (111) кремния *p*-типа

[¶] E-mail: oav@math.ipme.ru

($\rho > 300 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с углом скола менее 0.3° . Поверхности очищались методом Шираки и огранились в чистом NH_4F . Получаемые поверхности, терминированные водородом, проверялись затем методом инфракрасной фурье-спектроскопии для получения информации об однородности поверхностных химических связей водорода.

2.2. Спектроскопическая эллипсометрия

Эллипсометр Sopra-E54G-OMA с вращающимся поляризатором использовался в диапазоне энергий фотонов 1.2–4.7 эВ. Угол падения луча выбирался вблизи значения 77° , соответствующего углу Брюстера для кристаллического Si примерно в середине указанного интервала энергий. Точное значение угла падения определялось в каждом эксперименте отдельно путем наилучшего согласования измеряемых оптических констант Si и спектров, указанных в литературе [8]. Оптические константы материалов пленки и подложки, необходимые для эллипсометрического моделирования, измерялись при температуре осаждения во всем интервале энергий фотонов. Использовались эллипсограммы с временным разрешением от 1.5 до 3 с на спектр.

2.3. Результаты экспериментов и эллипсометрического моделирования

Изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, показывают, что как на поверхности (100), так и на (111) образуются островки новой фазы (рис. 1). В частности, на Si(100) при $T = 500^\circ\text{C}$ островки в среднем имеют высоту примерно 10 нм и размер основания примерно 50 нм при скорости осаждения 2 монослоя в минуту (высота когерентного монослоя германия на Si(100) $h_0 \approx 0.145 \text{ нм}$). На поверхности Si(111) островки германия имеют размеры в 5–8 раз

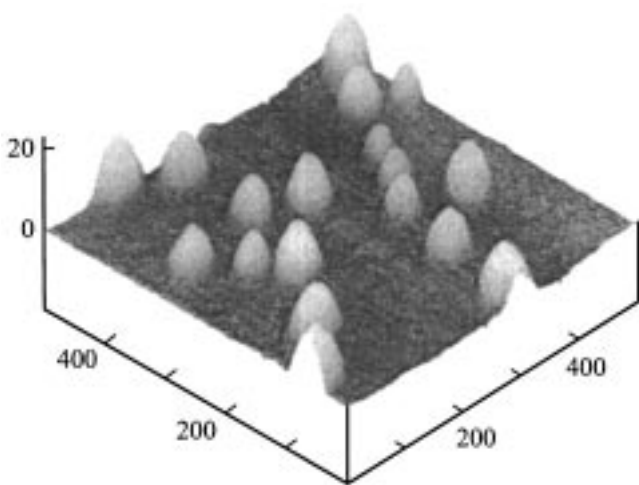


Рис. 1. Изображение когерентных островков Ge на Si(100) при $T = 500^\circ\text{C}$ и средней скорости осаждения 2 монослоя в минуту, полученное на атомно-силовом микроскопе. Размеры по осям указаны в нанометрах.

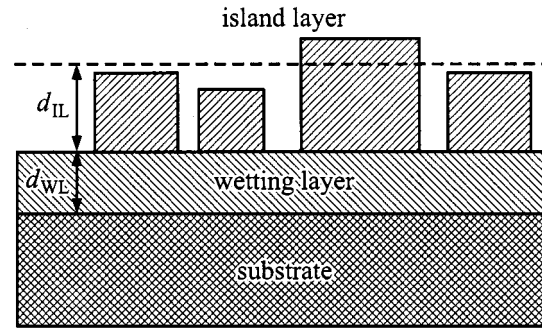


Рис. 2. Двухслойная модель растущей пленки, основанная на измеренных оптических константах; d_{WL} и d_{IL} — толщины смачивающего слоя (WL) и островкового слоя (IL) соответственно.

больше. Например, при $T = 570^\circ\text{C}$ и скорости осаждения 0.35 бислоя в минуту (высота когерентного бислоя германия на Si(111) $h_0 \approx 0.357 \text{ нм}$) высота островков примерно 50 нм и размер основания примерно 400 нм. Это означает, что скорость роста отдельного островка германия на поверхности (111) значительно выше, чем на (100). Поверхностная плотность островков сильно зависит от давления газа прекурсора и в описанных экспериментах была равна $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ на Si(100) и $0.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ на Si(111).

Было установлено, что измеряемые в реальном времени оптические константы наилучшим образом моделирует двухслойная модель (рис. 2). Согласно этой модели, растущую пленку можно условно разделить на 2 слоя: смачивающий (WL) и островковый (IL). Каждый из этих слоев состоит из двух компонент германия и пустот.

Для вычисления оптических констант каждого слоя использовалось приближение эффективной среды Бругеманна [9], смешивающей эти две компоненты. Таким образом, в эллипсометрическом моделировании использовались 4 параметра минимизации: толщина смачивающего слоя d_{WL} , доля Ge в смачивающем слое c_{WL} , толщина островкового слоя d_{IL} , доля Ge в островковом слое c_{IL} . Перемешиванием Si и Ge пренебрегалось, так как пленки осаждались при температурах более низких, чем минимальная температура, при которой наблюдается процесс интердиффузии Ge и Si (600°C). С математической точки зрения эти 2 слоя различаются лишь тем, что концентрация германия в смачивающем слое (0.7–1.0) заметно больше, чем в островковом слое (0–0.3). Для минимизации среднеквадратичной ошибки использовался квази-метод Ньютона, наиболее подходящий для минимизации овражных функций. Этот метод позволяет четко разделить смачивающий и островковый слои и определить толщину смачивающего слоя и концентрацию в нем Ge. Для островкового слоя разделить параметры d_{IL} и c_{IL} не удается — слишком велика корреляция между ними. Однако их произведение $d_{\text{IL}}c_{\text{IL}}$, определяющее общее количество германия в островках, сильной корреляции с параметрами смачивающего слоя

не испытывает и может быть легко определено. Это, очевидно, связано с тем, что верхняя граница островкового слоя определена гораздо хуже, чем граница между смачивающим и островковым слоями.

Основные результаты эллипсометрических измерений в реальном времени таковы. Зарождение островков новой фазы на поверхности (100) сопровождается значительным уменьшением толщины смачивающего слоя (~ 1 монослоя) (см. рис. 3). Следовательно, процесс зарождения протекает в основном за счет атомов смачивающего слоя. Этот результат находится в хорошем соответствии с результатами работы [10], полученными для системы Ge/Si(100) при 600°C методом обратного рассеяния Резерфорда и измерениями на атомно-силовом микроскопе. Основная причина данного явления заключается в том, что смачивающий слой находится в „перенапряженном“, метастабильном состоянии. Зарождение островков и вытягивание их вверх энергетически выгодно, несмотря на ослабление притяжения атомов к подложке и увеличение свободной поверхности, так как это приводит к значительному уменьшению упругой энергии [1]. Иными словами, в этой системе реализуется бездислокационный механизм релаксации упругой энергии, вызванный несоответствием решеток Ge и Si ($\sim 4.2\%$).

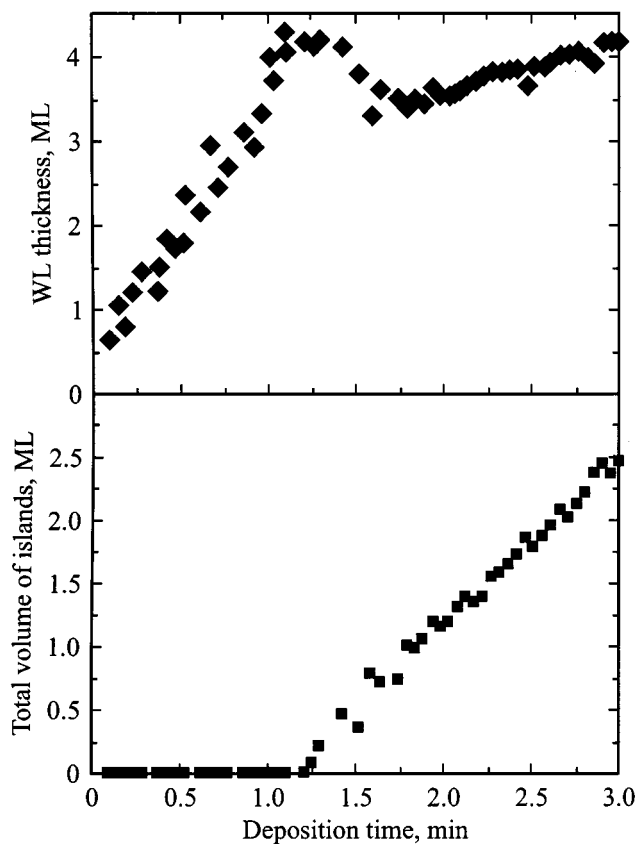


Рис. 3. Толщина смачивающего слоя (WL) и общее количество Ge в островках, измеренные в единицах монослоев (ML), в зависимости от времени осаждения на поверхность Si(110) при $T = 500^\circ\text{C}$. Эксперимент.

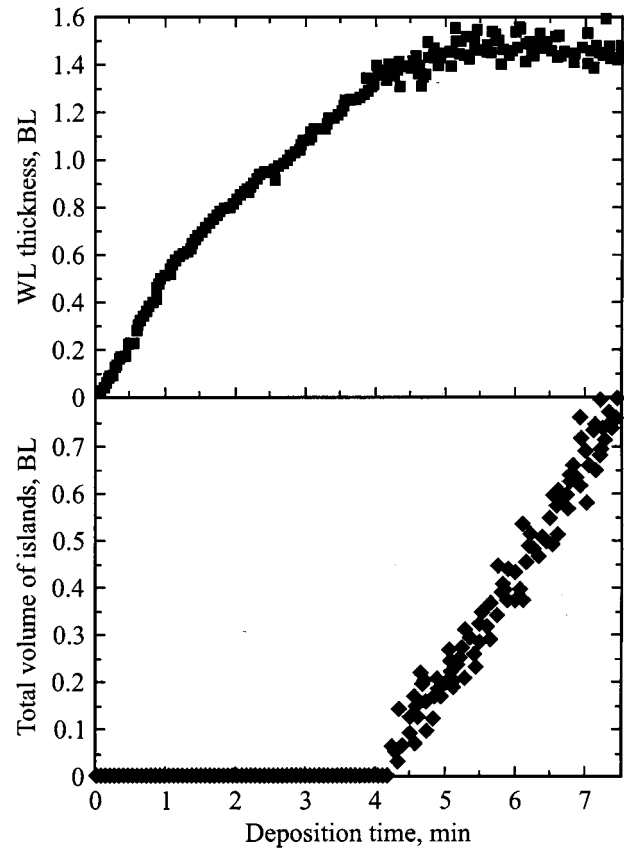


Рис. 4. Толщина смачивающего слоя (WL) и общее количество Ge в островках, измеренные в единицах бислоев (BL), в зависимости от времени осаждения на поверхность Si(111) при $T = 570^\circ\text{C}$. Эксперимент.

Иначе развивается процесс зарождения островков на поверхности (111) (рис. 4). Здесь островки зарождаются и растут на смачивающем слое практически постоянной толщины. Очевидно, рост происходит за счет пересыщения атомами, адсорбированными на поверхности смачивающего слоя, т.е. реализуется классический механизм роста [4,5]. Возможные причины различий в механизмах роста обсуждались, например, в работах [2,11].

Далее будет развита теория зарождения островков новой фазы из перенапряженного, метастабильного смачивающего слоя.

3. Теория

Рассматривается следующий механизм образования когерентных островков, который основан на наших экспериментальных данных по росту Ge на Si(100). Вначале пленка Ge растет на подложке Si послойно, так как энергия поверхности кремния заметно больше энергии поверхности германия и процесс смачивания выгоден. Однако эти материалы имеют различные параметры решеток, и поэтому упругая энергия увеличивается с ростом пленки (упругая энергия на один атом —

постоянная величина). Энергия смачивания на один атом все время уменьшается, так как атомы германия располагаются все дальше и дальше от подложки. В тот момент, когда упругая энергия на один атом сравнивается с энергией смачивания на один атом для верхних атомов смачивающего слоя, сам слой будет находиться в равновесии. Но смачивающий слой продолжает расти и становится метастабильным, делая возможным релаксацию упругой энергии. Один из возможных путей релаксации — образование зародышей на поверхности смачивающего слоя, так как более высокие кластеры обладают меньшей упругой энергией по сравнению с менее высокими [11]. Этот процесс начинается, когда барьер зародышеобразования становится достаточно маленьким. В результате образовавшиеся зародыши растут, уменьшая упругую энергию пленки, смачивающий слой уменьшается, снабжая растущие островки атомами. Через некоторое время процесс зарождения закончится, поскольку уменьшение толщины смачивающего слоя приводит к увеличению барьера зародышеобразования. Именно этот процесс и будет описан далее.

3.1. Термодинамическая модель образования когерентных островков

Свободная энергия образования когерентного островка из смачивающего слоя состоит из трех слагаемых

$$F = \Delta F_{\text{surf}} - (\Delta F_{\text{elas}} - \Delta F_{\text{att}}). \quad (1)$$

Здесь ΔF_{surf} — увеличение свободной энергии за счет образования дополнительной поверхности материала пленки, ΔF_{elas} — уменьшение свободной энергии за счет релаксации упругой энергии в островке, ΔF_{att} — увеличение свободной энергии за счет ослабления притяжения (смачивания) атомов островка к подложке. Очевидно, что величина энергии, представленная в круглых скобках в соотношении (1), является единственной движущей силой данного процесса зарождения. Каждая из трех величин в (1) зависит не только от числа атомов в островке, но и от его формы. В этом заключается отличие данной модели от классической теории нуклеации [5]. Далее для вычисления величин ΔF_{surf} , ΔF_{elas} и ΔF_{att} будет использоваться простейшая геометрия островка в форме параллелепипеда с квадратным основанием L и высотой H , лежащего на смачивающем напряженном слое высотой h . Для такой формы островка с двумя параметрами L и H все результаты могут быть получены аналитически. Обратимся к расчету свободной энергии F как функции двух параметров: L и H .

Поскольку при образовании островка в форме параллелепипеда площадь дополнительной поверхности материала пленки равна $4LH$, то

$$\Delta F_{\text{surf}} = 4\sigma_f LH, \quad (2)$$

где σ_f — коэффициент поверхностного натяжения материала пленки. Величину ΔF_{elas} можно рассчитать в

рамках модели Ратша–Зангвилла [12], согласно которой эффективный параметр несоответствия решеток уменьшается при переходе от нижнего слоя атомов к верхнему из-за того, что верхний слой содержит дополнительное число $\Lambda/2$ релаксировавших атомов у каждого края островка по сравнению с нижним слоем [12]. Для данной геометрии островка это означает, что его упругая энергия равна

$$F_{\text{elas}}^{\text{isl}} = \lambda \varepsilon_0^2 L^2 h_0 \sum_{k=0}^{H/h_0-1} \left(1 - \frac{\Lambda l_0}{L}\right)^{4k}, \quad (3)$$

так как эффективный параметр несоответствия решетки слоя с номером k равен [12]

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\Lambda l_0}{L}\right)^{2k}. \quad (4)$$

Здесь $\varepsilon_0 = (d_f - d_s)/d_s$ — параметр несоответствия материалов пленки и подложки, d_f — параметр решетки пленки, d_s — то же для подложки, λ — модуль упругости, h_0 — высота монослоя пленки, l_0 — среднее расстояние между атомами в одном слое. Сумма, входящая в (3), представляет собой геометрическую прогрессию и поэтому вычисляется аналитически:

$$F_{\text{elas}}^{\text{isl}} = \lambda \varepsilon_0^2 L^2 h_0 \frac{1 - \left(1 - \frac{\Lambda l_0}{L}\right)^{4H/h_0}}{1 - \left(1 - \frac{\Lambda l_0}{L}\right)^4}. \quad (5)$$

В работе [12] было показано, что результаты данной модели хорошо согласуются с результатами численного моделирования методом конечных элементов при $\Lambda = 3\pi/2$. При $3\pi l_0/2L \ll 1$ можно использовать приближение $\left(1 - 3\pi l_0/2L\right)^4 \approx 1 - 6\pi l_0/L$, а при больших значениях $4H/h_0$ можно считать, что

$$1 - \left(1 - 3\pi l_0/L\right)^{4H/h_0} \approx 1.$$

Последнее приближение означает, что все атомы на вершине островка являются отрелаксировавшими, что часто наблюдается экспериментально для достаточно высоких островков. Поскольку упругая энергия этого же количества атомов в смачивающем слое равна

$$F_{\text{elas}}^{\text{WL}} = \lambda \varepsilon_0^2 L^2 H, \quad (6)$$

выигрыш в упругой энергии при образовании островка равен

$$\Delta F_{\text{elas}} = F_{\text{elas}}^{\text{WL}} - F_{\text{elas}}^{\text{isl}} \approx \lambda \varepsilon_0^2 L^2 H \left(1 - 6\pi \frac{h_0/l_0}{H/L}\right). \quad (7)$$

Энергию притяжения атомов пленки к подложке можно рассчитать, используя модель Мюллера и Керна [13]. Согласно этой модели, энергия притяжения атомов пленки, непосредственно лежащих на подложке, определяется разностью удельных межфазных энергий

поверхностей подложки (σ_s), пленки (σ_f) и границы раздела между ними (σ_{s-f}):

$$\Phi_\infty = \sigma_s - \sigma_f - \sigma_{s-f}. \quad (8)$$

Если между атомами пленки и подложки находится k монослоев пленки, то энергия их притяжения ослабляется. В частности, в случае полупроводников можно считать, что это ослабление происходит экспоненциально [13]:

$$\Phi(k) = \Phi_\infty e^{-k/k_0}, \quad (9)$$

где k_0 — коэффициент ослабления.

Затрата энергии смачивания на образование островка равна разности между энергией притяжения атомов на поверхности смачивающего слоя

$$F_{\text{att}}^{\text{WL}} = \Phi_\infty e^{-h/h_0 k_0} \frac{HL^2}{h_0} \quad (10)$$

и энергией притяжения атомов островка

$$\begin{aligned} F_{\text{att}}^{\text{isl}} &= \Phi_\infty \exp\left(\frac{-h/h_0 + 1}{k_0}\right) L^2 \sum_{k=0}^{H/h_0 - 1} e^{-k/k_0} \\ &= \Phi_\infty \exp\left(\frac{-h/h_0 + 1}{k_0}\right) L^2 \frac{1 - e^{H/h_0 k_0}}{1 - e^{-1/k_0}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Суммирование в (11) выполняется аналитически, так как сумма представляет собой геометрическую прогрессию. При $H/h_0 \gg (e^{1/k_0} - 1)^{-1}$ величина $F_{\text{att}}^{\text{WL}}$ много больше $F_{\text{att}}^{\text{isl}}$, следовательно,

$$\Delta F_{\text{att}} \approx F_{\text{att}}^{\text{WL}}. \quad (12)$$

Таким образом, свободная энергия образования островка в форме параллелепипеда может быть оценена как

$$\begin{aligned} F &\approx \Delta F_{\text{surf}} + F_{\text{elas}}^{\text{isl}} - (F_{\text{elas}}^{\text{WL}} - F_{\text{att}}^{\text{WL}}) \approx 4\sigma_f LH \\ &+ 6\pi\lambda\varepsilon_0^2 L^3 \frac{h_0}{l_0} - \left(\lambda\varepsilon_0^2 - \frac{\Phi_\infty}{h_0} e^{-h/h_0 k_0}\right) HL^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Очевидно, выражение в скобках в последнем слагаемом в (13) представляет собой разницу химических потенциалов атомов на поверхности смачивающего слоя и в островке. Если она больше 0, то в системе возможно образование островков, так как выигрыш в упругой энергии может быть больше, чем затраты на преодоление сил притяжения и увеличения свободной энергии. В противном случае силы смачивания сильнее и рост пленки будет осуществляться по послойному механизму. В соответствии с классической теорией зарождения, линеаризуем эту разницу по движущей силе процесса зарождения. Для этого введем равновесную толщину смачивающего слоя

$$h_{\text{eq}} = h_0 k_0 \ln \frac{\Phi_\infty}{\lambda\varepsilon_0^2 h_0}. \quad (14)$$

Если $h < h_{\text{eq}}$, то, согласно критерию Мюллера–Керна [13], имеет место послойный рост. При $h > h_{\text{eq}}$

начинается переход $2D \rightarrow 3D$, сопровождающийся понижением свободной энергии за счет выигрыша в упругой энергии. Поэтому от величины $\xi \equiv h/h_{\text{eq}} - 1$ зависит процесс образования островков в данном случае. По аналогии с терминами пересыщения и переохлаждения будем называть величину ξ „перенапряжением“. Тогда при малых значениях ξ можно использовать приближение классической теории нуклеации:

$$\begin{aligned} \lambda\varepsilon_0^2 - \frac{\Phi_\infty}{h_0} e^{-h/h_0 k_0} &= \lambda\varepsilon_0^2 \left\{ 1 - \exp\left[-\xi \ln\left(\frac{\Phi_\infty}{\lambda\varepsilon_0^2 h_0}\right)\right] \right\} \\ &\approx \lambda\varepsilon_0^2 \xi \ln \frac{\Phi_\infty}{\lambda\varepsilon_0^2 h_0}. \end{aligned} \quad (15)$$

Окончательно из (13), (15) получим

$$\begin{aligned} F(L, H, \xi) &= 4\sigma_f LH \\ &+ 6\pi\lambda\varepsilon_0^2 L^3 \frac{h_0}{l_0} - \lambda\varepsilon_0^2 \xi HL^2 \ln \frac{\Phi_\infty}{\lambda\varepsilon_0^2 h_0}. \end{aligned} \quad (16)$$

Выражение (16) удобно переписать в безразмерном виде, используя новые переменные: число атомов в островке $i = HL^2/h_0 l_0^2$ и характеристическое отношение $\beta = H/L$,

$$\frac{F(i, \beta, \xi)}{k_B T} = ai^{2/3} \beta^{1/3} + b \frac{i}{\beta} - c \xi i. \quad (17)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, T — температура,

$$a = \frac{4\sigma_f (h_0 l_0^2)^{2/3}}{k_B T}, \quad b = \frac{\kappa}{6\pi} \frac{h_0}{l_0}, \quad c = \kappa\gamma, \quad (18)$$

$\kappa = \lambda\varepsilon_0^2 h_0 l_0^2 / k_B T$ — отношение упругой и термической энергий, $\gamma = \ln(\Phi_\infty / \lambda\varepsilon_0^2 h_0)$ — константа, характеризующая отношение сил смачивания к упругим силам. При росте островков Ge на поверхности Si (100) имеем $\sigma_f = 800$ эрг/см², $\Phi_\infty = 450$ эрг/см² = $1.27 \cdot 10^{12}$ дин/см, $\varepsilon_0 = 0.042$, $h_0 = 0.145$ нм, $l_0 = 0.395$ нм, следовательно, $\kappa \approx 0.48$, $\gamma \approx 2.6$ и

$$a \approx 20, \quad b \approx 0.01, \quad c \approx 1.3. \quad (19)$$

В дальнейшем будем использовать эти величины для оценок при расчетах. Зависимость $F/k_B T$ от i и β для этих значений констант и при $\xi = 1.15$ приведена на рис. 5. Видно, что у свободной энергии имеется седловая точка, через которую реально идет процесс зародышеобразования [14].

Для нахождения параметров седловой точки необходимо решить систему уравнений $\partial F / \partial i = 0$, $\partial F / \partial \beta = 0$. В случае упрощенного выражения для свободной энергии (17) это можно сделать аналитически:

$$\begin{aligned} i_c &= \frac{3ba^3}{c^4 \xi^4}, \quad \beta_c = \frac{3b}{c \xi}, \\ H_0(\xi) &= \frac{F(i_c, \beta_c, \xi)}{k_B T} = \frac{ba^3}{c^3 \xi^3}. \end{aligned} \quad (20)$$

Из (18), (20) видно, что $H_0 \propto h_0/l_0$, поэтому на поверхности (100) образование когерентных островков

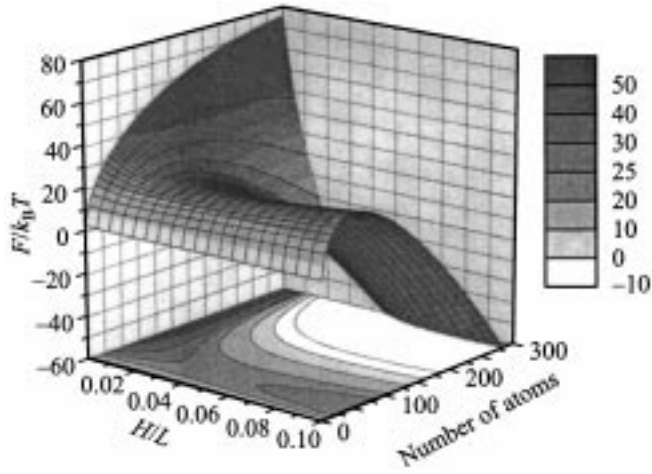


Рис. 5. Поверхность свободной энергии образования когерентного островка с седловой точкой. По осям в горизонтальной плоскости отложены число атомов в островке i и геометрическая пропорция $\beta = H/L$.

протекает намного легче, чем на поверхности (111), так как (111) — поверхность намного более плотная. Например, для Ge/Si(100) $h_0/l_0 = 0.37$, а для Ge/Si(111) — $h_0/l_0 = 1.4$. При $\xi = 1.15$ и указанных выше параметрах a, b, c из (18) легко получить оценки параметров седловой точки: $i_c \approx 50$, $\beta_c \approx 0.02$, $H_0 \approx 24$.

3.2. Скорость зародышеобразования

Перейдем теперь к расчету скорости образования когерентных островков. Главное отличие от модели классической однопараметрической нуклеации [5] состоит в том, что в данном случае свободная энергия зависит не от одного, а от двух параметров: i и β . Поэтому тепловые флуктуации изменяют оба эти параметра, что приводит к двухпараметрическому уравнению Зельдовича

$$\frac{\partial g(i, \beta, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{\partial g}{\partial i} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial F}{\partial i} g \right) + D_\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial g}{\partial \beta} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial F}{\partial \beta} g \right), \quad (21)$$

где g — функция распределения когерентных островков по размеру и форме, t — время, D_i и D_β — обратные времена изменения на единицу величин i и β соответственно (коэффициенты диффузии в пространстве размеров и форм). Начальные и граничные условия к (21) являются стандартными:

$$g(i, \beta, 0) = 0, \quad \left. \frac{g}{g_{\text{eq}}} \right|_{i \rightarrow 0} \rightarrow 1, \quad \left. \frac{g}{g_{\text{eq}}} \right|_{\beta \rightarrow 0} \rightarrow 1, \\ \left. \frac{g}{g_{\text{eq}}} \right|_{i \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad \left. \frac{g}{g_{\text{eq}}} \right|_{\beta \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (22)$$

где $g_{\text{eq}} = l_0^{-2} \exp(-F/k_B T)$ — равновесная функция распределения островков. Для решения (21), (22) доста-

точно учесть поведение функции $F/k_B T$ вблизи седловой точки, поэтому удобно привести ее к квадратичной форме

$$\frac{F(i, \beta, \xi)}{k_B T} = H_0 - A_{11}(i - i_c)^2 + A_{12}(i - i_c)(\beta - \beta_c) + A_{22}(\beta - \beta_c)^2, \quad (23)$$

$$A_{11} = \frac{c^5 \xi^5}{27ba^5}, \quad A_{12} = \frac{2c^2 \xi^2}{27b}, \quad A_{22} = \frac{2a^3}{27bc\xi}, \quad (24)$$

где H_0 — высота барьера зародышеобразования в единицах $k_B T$.

Для того чтобы избавиться от перекрестных членов в (23) и, следовательно, в граничных условиях, введем новые переменные

$$j = \sqrt{A_{11} + \frac{A_{12}^2}{2A_{22}}}(i - i_c), \quad (25)$$

$$\alpha = \sqrt{A_{22}}(\beta - \beta_c) + \frac{A_{12}}{2\sqrt{A_{22}}}(i - i_c), \quad (26)$$

тогда (23) примет вид

$$\frac{F}{k_B T} = H_0 - j^2 + \alpha^2. \quad (27)$$

Однако теперь перекрестные слагаемые появились в кинетическом уравнении (21). Чтобы избавиться от них, необходимо сделать преобразование Лорентца [15]

$$x = \frac{j + z\alpha}{\sqrt{1 - z^2}}, \quad y = \frac{zj + \alpha}{\sqrt{1 - z^2}}, \quad (28)$$

которое оставляет неизменной квадратичную форму (27)

$$F/k_B T = H_0 - x^2 + y^2,$$

и затем выбрать параметр преобразования z таким образом, чтобы перекрестное слагаемое в (21) обратилось в нуль. Это приводит к квадратному уравнению для z , которое решается аналитически. В результате для функции g получается уравнение с разделяющимися переменными, которое легко решается в стационарном случае при $\partial g/\partial t = 0$. Это дает стационарную скорость зародышеобразования

$$I(\xi) = D l_0^{-4} Z e^{-H_0(\xi)}, \quad (29)$$

где D — коэффициент объемной диффузии в смазывающем слое, Z — безразмерный фактор Зельдовича, который вычисляется указанным выше способом. Оценки показывают, что он лежит в интервале 0.1–10, а при указанных выше константах и условии $D_\beta(i_c, \beta_c)/D_i(i_c, \beta_c) \ll 1$, $Z \approx 1$. Поэтому в дальнейшем мы будем считать $Z = 1$.

Оценки времени выхода на стационарное решение (29) (они делаются аналогично однопараметрическому случаю) показывают, что оно имеет порядок

10^{-4} – 10^{-2} с и много меньше характерного времени зародышеобразования 1–10 с. Поэтому для скорости зародышеобразования можно использовать квазистационарное приближение

$$I(t) = D l_0^{-4} \exp\left(-\frac{ba^3}{c^3 \xi^3(t)}\right). \quad (30)$$

3.3. Эволюция перенапряжения

Таким образом, чтобы описать процесс зародышеобразования, необходимо рассчитать зависимость перенапряжения от времени $\xi(t)$. Это можно сделать с помощью закона сохранения вещества на подложке

$$\frac{dh}{dt} = J(t) - l_0^2 h_0 \int_0^\infty v_i g(i, t) di, \quad (31)$$

где $J(t)$ — поток вещества на подложку, увеличивающий толщину смачивающего слоя и соответственно напряжение в нем, $v_i \equiv di/dt$ — скорость роста островков за счет упругих напряжений. Упругие напряжения в смачивающем слое вызывают диффузию атомов к островку, поскольку в островке напряжения меньше, чем в слое. Оценим скорость такого роста v_i из соотношения

$$v_i = \frac{D}{k_B T l_0^2 h_0} \nabla \mu S, \quad (32)$$

где D — коэффициент диффузии, $\nabla \mu$ — градиент химического потенциала на границе островка, вызванный упругими напряжениями, S — площадь, через которую атомы встраиваются в островок. Для маленьких островков существенным является лишь поверхностный поток атомов через границу островка со смачивающим слоем длиной $4L$ и высотой h_0 (объемный поток менее важен из-за малости размеров островка). Поле напряжений вокруг островка является сложной функцией координат, поэтому мы лишь грубо оценим градиент химического потенциала на границе как

$$\nabla \mu \approx \frac{\Delta \mu}{\lambda_l L} = \frac{c k_B T c \xi}{\lambda_l L}, \quad (33)$$

где $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов атомов в слое и в островке, которая для островков с размером много большим критического, равна $k_B T c \xi$, λ_l — параметр обрезания величины упругих напряжений, показывающий, насколько далеко от островка распространяется от него упругое возмущение. Обычно $\lambda_l \gg 1$ и мы будем считать, что $\lambda_l = 10$. Окончательно,

$$v_i = \frac{4Dc\xi}{\lambda_l l_0^2}. \quad (34)$$

Подставив это выражение в (31), после преобразований получим

$$\frac{d\xi}{dt} = j_0(t) - \frac{4Dh_0c\xi}{\lambda_l h_{eq}} N(t), \quad (35)$$

где $j_0(t) = J/h_{eq}$ — поток упругих напряжений,

$$N(t) = \int_0^\infty g(i, t) di = \int_0^t I(\xi(t')) dt'$$

— поверхностная плотность островков. Поделив это уравнение на ξ и взяв затем производную по времени с учетом (30), окончательно получим уравнение эволюции смачивающего слоя

$$\begin{cases} \xi'' - \xi'^2/\xi + j_0(t)\xi'/\xi - j_0'(t) = G(\xi), \\ \xi(0) = -1, \quad \xi'(0) = j_0(0), \end{cases} \quad (36)$$

где

$$G(\xi) = \begin{cases} (4h_0c/h_{eq}v)\xi \exp(-ba^3/c^3\xi^3), & \xi > 0, \\ 0, & \xi \leq 0. \end{cases} \quad (37)$$

Это уравнение легко решается численно при любых $j_0(t)$. В данной работе использовалось следующее выражение

$$j_0(t) = (j_1 + j_2)/2 - [(j_1 - j_2)/2] \tanh[(t - t_0)/t_k],$$

которое описывает переход от потока j_1 к потоку j_2 ($j_1 > j_2$) в интервале времени от $t_0 - t_*$ до $t_0 + t_*$. Это

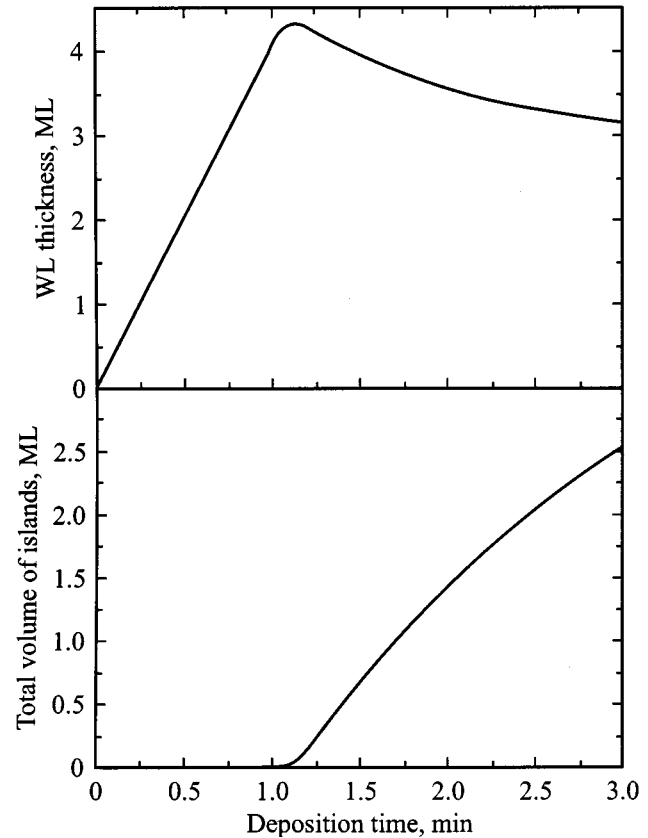


Рис. 6. Толщина смачивающего слоя (WL) и общее количество Ge в островках, измеренные в единицах монослоев (ML), в зависимости от времени осаждения на поверхности Si (100) при $T = 500^\circ\text{C}$. Расчет.

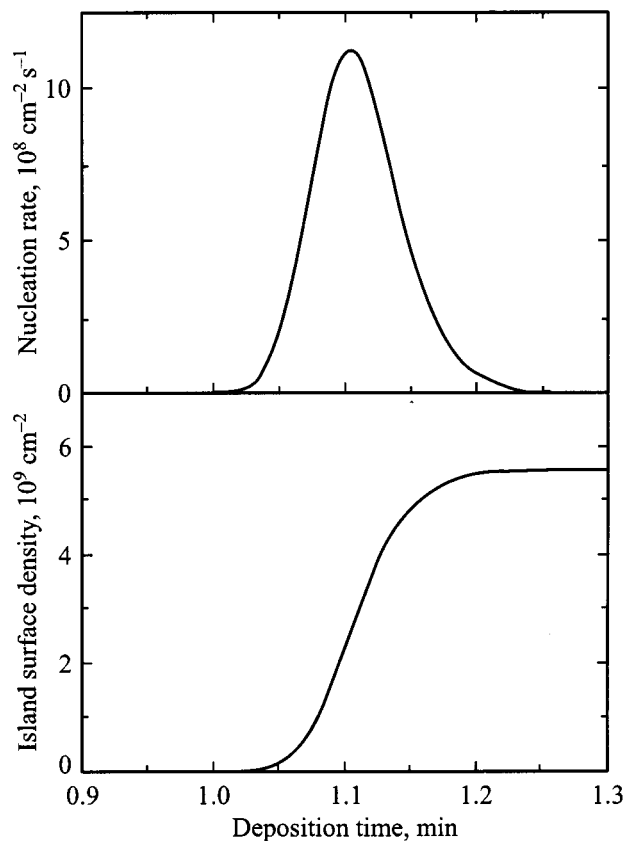


Рис. 7. Теоретические зависимости скорости зародышеобразования и поверхностной концентрации островков от времени осаждения Ge на поверхности Si (100) при $T = 500^\circ\text{C}$.

выражение примерно соответствует экспериментальным результатам, полученным моделированием эллипсометрических данных. Уменьшение потока в процессе зародышеобразования, по-видимому, связано с тем, что смачивающий слой становится более гладким и плотным, что уменьшает вероятность встраивания в него атомов. Кроме того, начинается процесс образования дислокаций, что также снижает упругое напряжение.

Для численных расчетов использовались следующие значения параметров: $D = 10^{-11} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, $j_1 = 2$, $j_2 = 1$, $t_* = 3 \text{ с}$ (величина t_* выбиралась примерно равной времени достижения максимальной скорости зародышеобразования), $h_{\text{eq}}/h_0 = 2$, $a = 20$, $b = 0.02$, $c = 1.3$, $l_0 = 0.395 \text{ нм}$. Максимальное перенапряжение при этих константах равно $\xi_{\text{max}} = 1.15$. Результаты расчетов, основанных на уравнении (36), приведены на рис. 6 и 7. Видно хорошее соответствие полученных теоретических результатов эллипсометрическим экспериментальным данным (см. рис. 3). Конечное значение поверхностной плотности также соответствует экспериментальным данным. Основное различие между экспериментом и данной теорией состоит в том, что в реальных системах на заключительной стадии осаждения смачивающий слой снова начинает расти. Это можно объяснить двумя факторами. Во-первых, когда островки достигают

определенного размера, упругие напряжения приводят к кинетическому барьеру для встраивания атомов в островках [16]. В этом случае самоограничивающего роста скорость роста островков v_i понижается и соответственно толщина смачивающего слоя увеличивается. Во-вторых, в реальных системах может начаться процесс образования дислокаций, которые снижают упругие напряжения в смачивающем слое и соответственно увеличивают h_{eq} . Это также может привести к росту толщины смачивающего слоя.

4. Заключение

Таким образом, на основании полученных экспериментальных и теоретических данных можно сделать следующие выводы. Зарождение островков Ge на Si (100) происходит из атомов самого смачивающего слоя, а на Si (111) — из атомов, адсорбированных на поверхности смачивающего слоя. При росте на поверхности (100) движущей силой процесса зарождения являются упругие напряжения в смачивающем слое. Процесс зародышеобразования в этом случае сопровождается уменьшением толщины смачивающего слоя. Термодинамическая модель образования когерентных островков из смачивающего слоя за счет упругих напряжений, основанная на понятии „перенапряжения“ (по аналогии с пересыщением и переохлаждением), адекватно описывает экспериментальные данные об эволюции когерентных островков и смачивающего слоя.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-02-17216 и № 02-03-32471) и Научного фонда Германии DFG.

А.В. Осипов выражает благодарность Научному фонду им. Александра Гумбольдта (Германия) за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] V.A. Shchukin, D. Bimberg. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1125 (1999).
- [2] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. *ФТП*, **34**, 1281 (2000).
- [3] Ж.И. Алфёров. *ФТП*, **32**, 3 (1998).
- [4] A.V. Osipov, F. Schmitt, S.A. Kukushkin, P. Hess. *Phys. Rev. B*, **64**, 205 421 (2001).
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН*, **168**, 1083 (1998).
- [6] Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев. *УФН*, **171**, 689 (2001).
- [7] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kor'ev, D. Bimberg. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2968 (1995).
- [8] T. Yasuda, D.E. Aspnes. *Appl. Opt.*, **33**, 7435 (1994).
- [9] G.E. Jellison. *Thin Sol. Films*, **234**, 416 (1993).
- [10] T.I. Kamins, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams. *J. Appl. Phys.*, **85**, 1159 (1999).
- [11] I. Berbeizer, B. Gallas, A. Ronda, J. Derrien. *Surf. Sci.*, **412/413**, 415 (1998).

- [12] C. Ratsch, A. Zangwill. Surf. Sci., **293**, 123 (1993).
[13] P. Müller, R. Kern. Appl. Surf. Sci., **102**, 6 (1996).
[14] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. Chem. Sol., **56**, 831 (1996).
[15] Ф.М. Кунн, А.А. Мелихов. ТМФ, **83**, 274 (1990).
[16] M. Kästner, B. Voigtländer. Phys. Rev. Lett., **82**, 2745 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Nucleation of coherent semiconductor islands during Stranski–Krastanow growth induced by elastic stresses

S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, F. Schmitt, P. Hess**

Institute of Problems of Mechanical Engineering,
199178 St. Petersburg, Russia

*Institute of Physical Chemistry,
University of Heidelberg,
INF 253, 69120 Heidelberg, Germany

Abstract The growth of Ge islands upon two types of the silicon surface ((100) and (111)) is investigated by spectral ellipsometry in a real time. It has been found that the both of the cases correspond to the Stranski–Krastanow growth mode, i.e. wetting layer of Ge grows first and afterwards 3D islands of Ge grow on the surface of this layer. However, the nucleation of islands on (100) surface is accompanied by the essential reduction of the thickness of the wetting layer, whereas islands on (111) surface nucleate and grow on the wetting layer having a constant thickness. Since in the case of (100) atoms of Ge go from the wetting layer to islands thus decreasing the elastic energy of the system (but increasing the surface energy), a conclusion is drawn that it is the elastic stress energy that is the main driving force of island nucleation in this case. Thermodynamic and kinetic theories have been developed for the nucleation of islands from the wetting layer under elastic stress. A new approach of the „overstress“ has been introduced. Thickness evolution of the wetting layer, the nucleation rate, and the surface concentration of the new phase islands is described. A detailed comparison of theoretical results and experimental data obtained by spectroscopic ellipsometry is carried out. The data agree well.