

УДК 621.315.592

Расчет функции распределения квантовых точек по размерам на кинетической стадии роста

© В.Г. Дубровский*+†

* Научно-образовательный комплекс

Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр Российской академии наук,
195220 Санкт-Петербург, Россия† Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 декабря 2005 г. Принята к печати 20 февраля 2006 г.)

Изложена теоретическая модель для расчета функции распределения квантовых точек по размерам при росте по механизму Странского–Крастанова в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки. Модель основана на общей теории нуклеации островков при фазовом переходе первого рода, где роль метастабильной фазы играет перенапряженный смачивающий слой, а упругонапряженные трехмерные островки являются зародышами новой фазы. Построенная модель уточняет ряд результатов, полученных ранее. Теория применима на кинетической стадии формирования квантовых точек, когда ансамбль является невзаимодействующим. В работе дан пример расчета кинетики формирования „hut“ кластеров в гетероэпитаксиальной системе Ge/Si(100).

PACS: 68.65.Hb; 81.10.Aj

1. Введение

В настоящее время полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками (КТ) все более широко используются в приборах оптоэлектроники [1]. Основным методом получения плотных и однородных по размерам ансамблей КТ является их выращивание методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) или газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений в гетероэпитаксиальных системах, рассогласованных по параметру решетки [1–3]. Если параметр рассогласования ε_0 достаточно велик (обычно достаточно выполнения условия $\varepsilon_0 > 2\%$), то релаксация упругих напряжений через образование упругонапряженных трехмерных островков происходит раньше, чем образование дислокаций несоответствия [1,4]. Зарождение и последующая эволюция ансамбля островков носят сугубо кинетический характер [5–10]. При длительной экспозиции структуры кинетический этап роста может перейти в термодинамический, где наблюдается квазиравновесная конфигурация ансамбля островков, отвечающая минимуму свободной энергии системы [11]. Одной из основных задач при выращивании КТ является управление их морфологией: средним размером, плотностью, однородностью и т.д. Поскольку в прямом методе получения гетероструктур с КТ непосредственно в процессе роста островки образуются самопроизвольно, их морфологией можно управлять, только изменяя условия роста. Рассмотрим, для определенности, случай МПЭ на сингулярной поверхности при постоянной температуре T и постоянном во времени потоке V , выключаемом после осаждения на поверхность количества материала H_0 . В большинстве полупроводниковых гетероэпитаксиальных систем,

например в системах InAs/GaAs(100) ($\varepsilon_0 \approx 7\%$) [1–3] и Ge/Si(100) ($\varepsilon_0 \approx 4\%$) [4], островки формируются по механизму Странского–Крастанова, т.е. только после образования упругонапряженного смачивающего слоя (СС) некоторой равновесной толщины h_{eq} (в случае $H_0 > h_{eq}$). Морфология образованного на поверхности ансамбля островков будет зависеть от четырех параметров: T , V , H_0 и Δt_{exp} , где последняя величина обозначает время экспозиции структуры с момента остановки роста островкового слоя до охлаждения или осаждения покрывающего слоя. При этом предполагается, что охлаждение производится достаточно быстро и что зарастание островков не приводит к сильному изменению их морфологии. В случае осаждения двух и более элементов морфология поверхности также зависит от соотношения потоков этих элементов. Визуальность поверхности может использоваться как дополнительный фактор, влияющий на свойства островков [12].

Теоретические исследования кинетического этапа формирования КТ необходимы как для выяснения физических основ процесса, так и для установления связи между морфологией островков и условиями роста. Кинетическая модель формирования КТ, основанная на теории нуклеации, стимулированной упругими напряжениями, была предложена в работе [6]. Очевидным достоинством модели является принципиальная возможность расчета функции распределения островков по размерам $f(L, t)$ (L — латеральный размер, t — время) на начальных стадиях роста, которые, как правило, и наблюдаются в эксперименте. В дальнейшем в работах [8–10,13] модель [6] была развита, что позволило описать зависимость среднего размера L_* и плотности островков N от температуры и скорости осаждения, а также механизм формирования докритических остров-

† E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

ков. Эти теоретические результаты подтверждаются рядом экспериментов, в частности, по зависимостям $L_*(T, V)$, $N(T, V)$ для системы InAs/GaAs(100) [9,10], $L_*(T)$, $N(T)$ для системы Ge/Si(100) [9,14], докритическим КТ в системе InAs/GaAs(100) при $H_0 = 1.5$ и 1.6 монослоя (МС) [9,15]. Кинетический подход позволяет с точностью до значения физических параметров системы депозит/подложка проводить количественные расчеты конкретных гетероэпитаксиальных систем. Цель настоящей работы — построение общей схемы расчета функции распределения КТ по размерам. В работе дан пример расчета кинетики формирования „hut“ кластеров в системе Ge/Si(100).

2. Теоретическая модель

Для расчета кинетики формирования КТ необходимо прежде всего определить свободную энергию образования островка как функцию его размера. При росте по механизму Странского–Крастанова за счет диффузии атомов из СС, стимулированной упругими напряжениями, в случае пирамидальных островков с квадратным основанием и постоянным углом при основании ϕ свободная энергия (выраженная в единицах $k_B T$, T — температура подложки, k_B — постоянная Больцмана) имеет вид [8,9]

$$\Delta F(i) = Ai^{2/3} - B\xi i. \quad (1)$$

Здесь i — число атомов в островке. Константы A и B в (1) определены согласно [8,16]

$$A \equiv \frac{[\gamma(\phi)/\cos\phi - \gamma(0)]\alpha^2 l_0^2}{k_B T};$$

$$B \equiv \ln\left(\frac{\Psi_0}{d_0(1-Z(\phi))\lambda\varepsilon_0^2}\right) \frac{(1-Z(\phi))\lambda\varepsilon_0^2 d_0}{k_B T}. \quad (2)$$

Величина $\xi = h/h_{eq} - 1$ есть перенапряжение СС, являющееся термодинамической движущей силой процесса формирования островков, h — средняя толщина СС, h_{eq} — его равновесная толщина, которая находится по обобщенной формуле Мюллера–Керна [17]

$$h_{eq} = d_0 k_0 \ln\left(\frac{\Psi_0}{d_0(1-Z(\phi))\lambda\varepsilon_0^2}\right). \quad (3)$$

В формулы (2) и (3) входят следующие параметры системы материалов: $\gamma(0)$ и $\gamma(\phi)$ — удельные поверхностные энергии основания и боковых граней пирамиды, λ — модуль упругости депозита, ε_0 — рассогласование решеток, Ψ_0 — плотность смачивающей энергии на поверхности подложки, k_0 — коэффициент релаксации силы притяжения атомов к подложке (обычно — величина порядка единицы [6]), d_0 — высота МС, l_0 — среднее расстояние между атомами на поверхности, $\alpha = (6d_0 \operatorname{ctg}\phi/l_0)^{1/3}$ — геометрический фактор. Зависящий от контактного угла ϕ коэффициент релаксации

упругой энергии в островке Z имеет вид, изображенный на рис. 1 [18,19]. При заданных энергетических и геометрических параметрах системы выражения (1), (2) позволяют рассчитать свободную энергию образования островка как функцию его размера. Наиболее важными в дальнейшем будут являться следующие параметры классической теории нуклеации [20]:

$$i_c = \left(\frac{2A}{3B\xi}\right)^3; \quad F = \frac{4}{27} \frac{A^3}{B^2 \xi^2}; \quad -\Delta F''(i_c) = \frac{9}{8} \frac{B^4 \xi^4}{A^3}. \quad (4)$$

В приведенных формулах i_c — критический размер, при котором свободная энергия имеет максимум, $F \equiv \Delta F(i_c)$ — активационный барьер нуклеации, $-\Delta F''(i)$ — величина, определяющая полуширину свободной энергии образования островка в прикритической области. На рис. 2 в качестве

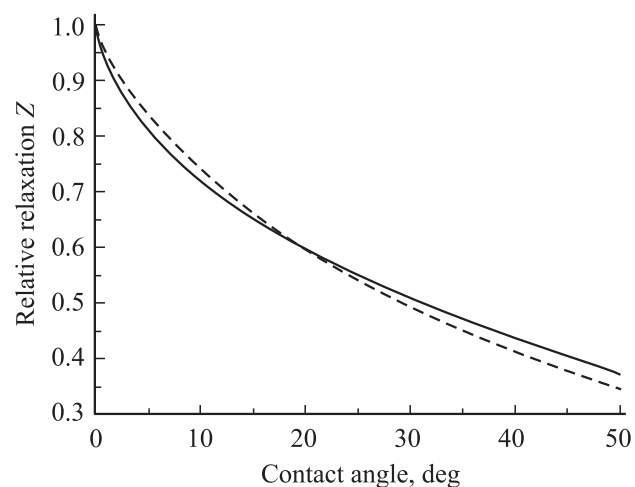


Рис. 1. Коэффициент релаксации упругой энергии в когерентном островке Z как функция контактного угла ϕ ; сплошная линия — аппроксимация Ратша–Зангвилла [18], пунктир — численные расчеты [19].

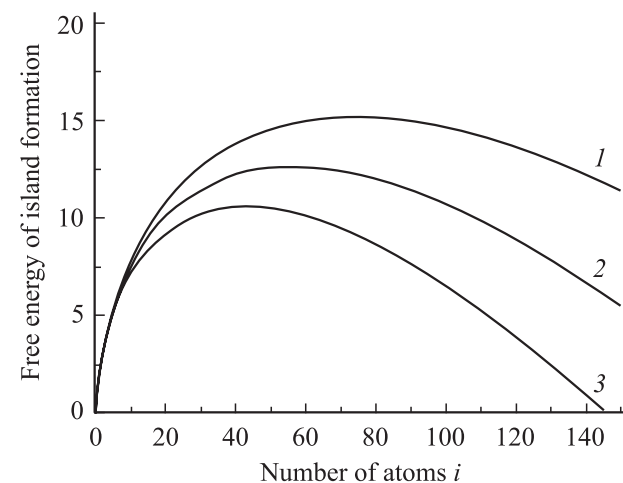


Рис. 2. Свободная энергия образования „hut“ кластеров в системе Ge/Si(100) при трех различных значениях толщины смачивающего слоя Ge h , МС: 1 — 5, 2 — 5.2, 3 — 5.4.

примера приведена функция $\Delta F(i)$ для „hut“ кластеров в системе Ge/Si(100) при температуре $T = 470^\circ\text{C}$, рассчитанная для следующих значений параметров [6–8]: $\lambda = 1.27 \cdot 10^{12}$ дин/см², $\varepsilon_0 = 0.042$, $d_0 = 0.145$ нм, $l_0 = 0.395$ нм, $\Psi_0 = 450$ эрг/см²; $\gamma(0) \approx \gamma(\phi) = 800$ эрг/см², $\phi = 20^\circ$. Равновесная толщина СС Ge h_{eq} при $k_0 = 0.8$ равна примерно 3.0 МС. Значения энергетических констант A и B таковы: $A = 2.59$, $B = 0.617$. Как видно из рис. 2, в области изменения $h = 5.0$ – 5.4 МС активационный барьер нуклеации составляет 10–15 единиц, а критическое количество атомов в островке — 40–70 атомов, что соответствует критическому латеральному размеру зародыша 2–2.5 нм.

Скорость зарождения островков определяется формулой Зельдовича [21]

$$I = \frac{W^+(i_c)}{l_0^2} \sqrt{\frac{|\Delta F''(i_c)|}{2\pi}} \exp(-F), \quad (5)$$

где $W^+(i_c)$ — скорость поступления атомов к островку критического размера. Для нахождения $W^+(i)$ воспользуемся моделью, использованной в [6,8],

$$\frac{di}{dt} = \frac{D}{l_0^2} \frac{\nabla\mu}{k_B T} 4L. \quad (6)$$

Здесь D — коэффициент диффузии атомов из СС в островки, вызванной полем упругих напряжений вокруг границы островка длины $4L$, $\nabla\mu$ — градиент химического потенциала на границе островка. Поле упругих напряжений внутри и вокруг островка представляет собой сложную функцию координат [2,6,22]. Поэтому мы лишь оценим $\nabla\mu$ как $\nabla\mu \approx \Delta\mu/\nu l_0$, где $\Delta\mu = k_B T B \xi$ в соответствии с (1) есть разность химических потенциалов в СС и в островке закритического размера и ν — параметр обрезания поля упругих напряжений. Это параметр показывает, насколько далеко от границы островка распространяется поле упругих напряжений, его типичные значения составляют 10 и более единиц [6]. Тогда для пирамидальных островков с квадратным основанием из (6) следует

$$\frac{di}{dt} = \frac{4D}{l_0^2} \frac{\alpha B \xi}{\nu} i^{1/3}. \quad (7)$$

Очевидно, $di/dt = W^+(i) - W^-(i)$, где $W^-(i)$ есть обратный поток атомов из островка в СС. Для СС равновесной толщины h_{eq} $di/dt = 0$, что позволяет найти $W^+(i)$ и $W^-(i)$ по отдельности. Отсюда для $W^+(i)$ имеем

$$W^+(i) = \frac{4D}{l_0^2} \frac{\alpha B (\xi + 1)}{\nu} i^{1/3}. \quad (8)$$

Используя выражения (4), (8), из (5) получим формулу для скорости зарождения в зависимости от перенапряжения СС, которая уточняет результат [9]:

$$I(\xi) = \frac{a}{\tau l_0^2} \xi (\xi + 1) \exp[-F(\xi)], \quad (9)$$

где константа $a = 3B/4(\pi A)^{1/2}$ — величина порядка единицы. Характерное время τ определяется согласно

$$\tau = \frac{3l_0^2 \nu}{8\alpha B D}. \quad (10)$$

Из (7), (8) следует, что скорость роста островков не зависит от их размера в терминах переменной

$$\rho = i^{2/3} = \left(\frac{L}{\alpha l_0}\right)^2 \quad (11)$$

и равна

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\xi(t)}{\tau}. \quad (12)$$

Центральный объект, который нас интересует в дальнейшем, — функция $f(\rho, t)$ распределения островков по размерам ρ в момент времени t . Она находится из решения следующей самосогласованной задачи [21]:

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\xi(t)}{\tau} \frac{\partial f}{\partial \rho} \\ f(\rho, t=0) = 0; \quad f(\rho=0, t) = \frac{\tau}{\xi(t)} I[\xi(t)]. \end{cases} \quad (13)$$

Уравнение (13) — классическая задача кинетики фазовых переходов первого рода для функции распределения закритических островков при независимой от ρ скорости роста островков. Как обычно, граничное условие на стыке прикритической и закритической области перенесено в точку $\rho = 0$. Это возможно сделать, потому что критическое число атомов в островке составляет обычно несколько десятков атомов, а реально наблюдаемые в эксперименте квантовые точки — тысячу и более атомов. Уравнение (13) содержит две неизвестные функции $f(\rho, t)$ и $\xi(t)$ и поэтому должно решаться совместно с интегральным уравнением баланса вещества на поверхности. В отсутствие десорбции с поверхности это уравнение имеет вид

$$h_{\text{eq}} + d_0 \int_0^t dt' V(t') = h(t) + d_0 l_0^2 \int_0^\infty d\rho \rho^{3/2} f(\rho, t). \quad (14)$$

В левой части (14) стоит полное количество материала, осажденного на единицу площади поверхности к моменту времени t , а в правой части — сумма средней толщины СС и общего объема островков на единицу площади поверхности. В (14) учтена формула (11) для переменной ρ . Учитывая определение для перенапряжения, (14) нетрудно записать в терминах $\xi(t)$. За момент времени $t = 0$ в (13), (14) принято время $t_{\text{eq}} = h_{\text{eq}}/V$ достижения равновесной толщины h_{eq} . В дальнейшем для зависимости от времени скорости осаждения $V(t)$ используется выражение $V(t) = V = \text{const}$ при $t < t_0$ и $V(t) = 0$ при $t > t_0$, где $t_0 = (H_0 - h_{\text{eq}})/V$ — момент остановки роста, причем H_0 превосходит критическую толщину (закритические квантовые точки). Расчет для более сложных зависимостей $V(t)$ не представляет принципиальных затруднений.

Задача (13), (14) была аналитически решена в [20] с помощью асимптотического метода, использующего чрезвычайно резкую экспоненциальную зависимость скорости зарождения (9) от степени метастабильности ξ . В дальнейшем этот метод неоднократно использовался для исследования зарождения и роста островков на поверхности [21,23]. В применении к росту упругонапряженных трехмерных островков в рассогласованных системах общая схема расчета дана [9]. Одной из важнейших характеристик ростового процесса, непосредственно наблюдаемой при МПЭ по изменению картин электронной дифракции [1], является критическая толщина SS h_c , соответствующая переходу от двумерного к трехмерному росту. В рассматриваемой модели она примерно соответствует максимальной толщине SS . Критическая толщина осаждения H_c с достаточной для эксперимента точностью равна h_c , поскольку общее количество материала в островках на стадии нуклеации мало [9]. Вводя идеальное перенапряжение (без учета нуклеации) $\Phi = H/h_{eq} - 1$, обозначая $\Phi_* = H_c/h_{eq} - 1$ и используя рецепт расчета [9], для Φ_* из (13), (14) получим следующее трансцендентное уравнение:

$$34 \frac{h_{eq}}{d_0} \frac{B}{A^{5/2} \Phi_*^2 (\Phi_* + 1)} \left[F(\Phi_*) \frac{\tau}{t_{eq}} \right]^{5/2} \exp[F(\Phi_*)] = 1. \quad (15)$$

Здесь $F(\Phi_*) = 4A^3/27B^2\Phi_*^2$ — активационный барьер нуклеации при максимальной толщине SS . Отсюда, рассчитав равновесные параметры h_{eq}/d_0 , A и B , а также времена τ и t_{eq} , зависящие от кинетики роста, можно определить Φ_* . Это позволяет найти и все остальные характеристики ансамбля островков. В большинстве практически важных случаев уравнение (15) можно несколько упростить. Для этого заметим, что в левой части (15) стоит произведение очень большой величины $\exp[F(\Phi_*)]$ и очень малой величины $(\tau/t_{eq})^{5/2}$. Величина активационного барьера нуклеации составляет не менее десятка единиц. Величина τ/t_{eq} есть отношение характерного времени поступления атомов в островки (микропроцесс) и времени осаждения равновесного SS (макропроцесс) и поэтому очень мала. Кроме того, заметный вклад в решение может давать и сомножитель $F^{5/2}(\Phi_*)$. Первый сомножитель в (15) с логарифмической точностью может быть отброшен. В качестве примера опять рассмотрим систему Ge/Si(100) при температуре поверхности 470°C. Предположим, что $h_c/d_0 = 5.15$ МС, тогда зарождение островков будет заметно уже при толщине слоя Ge, равной 5 МС. Для данных параметров модели $\Phi_* = 0.72$ логарифм первого сомножителя в (15) = 1.8, а активационный барьер нуклеации $F(\Phi_*) = 12$, т.е. почти в 7 раз больше. В результате приближенное уравнение для определения Φ_* сводится к

$$F(\Phi_*) + (5/2) \ln F(\Phi_*) = (5/2) \ln Q. \quad (16)$$

Здесь Q есть введенный в [9] кинетический контрольный параметр, равный отношению времени роста SS

равновесной толщины t_{eq} и характерного времени роста островков τ ,

$$Q = \frac{t_{eq}}{\tau}. \quad (17)$$

Значение параметра Q при МПЭ росте в сильно рассогласованных системах обычно составляет более 100 единиц.

Решение (16) для $F(\Phi_*)$ имеет вид

$$F(\Phi_*) = (5/2)u(Q). \quad (18)$$

Функция $u(Q)$ определяется рекуррентными соотношениями, которые получаются, если решать уравнение (16) итерациями при больших Q :

$$u^{(n+1)}(Q) = \ln Q - \ln [(5/2)u^n(Q)], \\ n = 0, 1, 2, \dots (u^{(0)} \equiv 2/5). \quad (19)$$

Для системы Ge/Si(100) при $\Phi_* = 0.72$ и $Q = 4.9 \cdot 10^3$ $F^{(1)}(\Phi_*) = 21.2$, решение (18) дает $F(\Phi_*) = 14.5$, а точное решение трансцендентного уравнения (15) $F(\Phi_*) = 12.0$. Нулевое приближение в (19) $u(Q) \approx u^{(1)}(Q) = \ln(Q)$ соответствует выражению $F^{(1)}(\Phi_*) = (5/2) \ln Q$, использованному в [8–10]. Как видно из приведенного примера, для точного расчета необходимо пользоваться точным решением уравнения (15), приближенное решение (18) дает точность определения $F(\Phi_*)$ примерно 15–20%, тогда как использование первого приближения $F^{(1)}(\Phi_*) = (5/2) \ln Q$ может почти в 2 раза завышать активационный барьер нуклеации. Если Φ_* находить из решения (15), то во всех приведенных формулах величину $U(Q)$ нужно понимать как $(2/5)F(\Phi_*)$, где $F(\Phi_*)$ — барьер нуклеации, найденный по формуле (2) уже после разрешения (15) относительно Φ_* .

Формула (18) позволяет аналитически определить критическую толщину в виде

$$h_c = h_{eq}(1 + \Phi_*) \cong h_{eq} \left[1 + \left(\frac{2}{5} \frac{T_e}{Tu(Q)} \right)^{1/2} \right]. \quad (20)$$

Параметр T_e размерности температуры, который мы в дальнейшем будем называть квазиравновесной температурой, находится из (2), (4):

$$T_e = \frac{16}{3} \frac{[\gamma(\phi)/\cos\phi - \gamma(0)]^3 \text{ctg}^2\phi}{k_B[(1 - Z(\phi))\lambda\varepsilon_0^2]^2 \ln^2[\Psi_0/d_0(1 - Z(\phi))\lambda\varepsilon_0^2]}. \quad (21)$$

Квазиравновесная температура определяет интенсивность нуклеации островков при данной температуре поверхности T и толщине смачивающего слоя h . На основе полученного выражения можно сделать следующие выводы, которые подтверждаются ранее полученными теоретическими и экспериментальными результатами.

1) Критическая толщина пропорциональна равновесной толщине слоя h_{eq} , которая определяется энергетической системы и слабо зависит от температуры поверхности [17].

2) Критическая толщина является кинетической величиной, примерно равной максимальной толщине СС, при которой зарождение когерентных островков происходит с максимальной интенсивностью. Этот максимум достигается за счет баланса процессов осаждения материала на поверхность и потребления материала растущими островками [8].

3) Несмотря на кинетическую природу критической величины, ее численное значение в основном определяется термодинамикой гетероэпитаксиальной системы и только логарифмически зависит от кинетического параметра Q , поскольку $U(Q) \propto \ln(Q)$. Так, критическая толщина слабо зависит от скорости осаждения материала [1–3].

4) Критическая толщина уменьшается при увеличении рассогласования решеток ε_0 примерно как $h_c \propto h_{eq}(1 + \text{const}/\varepsilon_0^2)$ [1,2].

5) Критическая толщина для данной гетероэпитаксиальной системы уменьшается при увеличении температуры поверхности T примерно как $h_c \propto h_{eq} \times (1 + \text{const}/\sqrt{T})$ [4].

Скорость зарождения островков I и их поверхностная плотность n на стадии нуклеации имеют вид

$$I(t) = \frac{N}{\Delta t} \exp \left[\frac{t - t_*}{\Delta t} - \exp \left(\frac{t - t_*}{\Delta t} \right) \right], \quad (22)$$

$$n(t) = N \left(1 - \exp \left(-e^{(t-t_*)/\Delta t} \right) \right). \quad (23)$$

Здесь величина Δt есть характерная продолжительность стадии нуклеации

$$\Delta t = \frac{t_*}{5U(Q)}. \quad (24)$$

По окончании стадии нуклеации зарождение островков прекращается, а их плотность выходит на постоянное значение

$$N = \frac{4}{l_0^2} \frac{h_{eq}}{d_0} \frac{T}{T_e} \left(\frac{u(Q)}{Q} \right)^{3/2}. \quad (25)$$

Искомое решение для функции распределения на стадии независимого роста в терминах распределения по латеральным размерам $Lf(L, t)$ имеет вид, аналогичный [9], но с уточненными параметрами:

$$f(L, t) = \frac{2L}{(\alpha l_0)^2} c N \exp \left[cx(L, t) - e^{cx(L, t)} \right], \quad (26)$$

$$x(L, t) = \frac{L_*^2(t) - L^2}{(\alpha l_0)^2}. \quad (27)$$

Величина c в (26) определяется согласно

$$c = \frac{5u(Q)}{\Phi_*^2 Q}. \quad (28)$$

Как следует из (26), (27) функция распределения примерно симметрична относительно размера $L_*(t)$, соответствующего островкам, зародившимся при максимальной толщине СС. Поэтому он примерно равен среднему

размеру по ансамблю островков. Для определения зависимости $L_*(t)$ требуется решить следующее нелинейное дифференциальное уравнение для $l(x) = L_*(x)/L_R$:

$$\begin{cases} 3l \frac{dl}{dy} + l^3 = \frac{\Phi(y)}{\Phi_0}, \\ l(y=0) = 0. \end{cases} \quad (29)$$

Здесь $y = t(t - t_*)/t_R$ — безразмерное время, t_R — характерное время стадии изолированного роста островков

$$t_R = \frac{2}{3\Phi_0^{1/3}} \left(\frac{h_{eq}}{l_0^2 N} \right)^{2/3} \frac{t_{eq}}{Q}. \quad (30)$$

За время $\sim 3t_R$ островки достигают своего квазистационарного размера L_R , определяемого плотностью островков N и эффективной толщиной осаждения H_0 ,

$$L_R = \left[\frac{6d_0(H_0 - h_{eq}) \text{ctg} \phi}{N} \right]^{1/3}. \quad (31)$$

Уравнение (29) можно проинтегрировать численно. Различные варианты приближенного решения (29) рассмотрены в [13]. Условие

$$\begin{aligned} t_R &= \left(\frac{h_c - h_{eq}}{H_0 - h_{eq}} \right)^{1/3} \frac{0.47}{U^{1/3}(Q)} t_* \\ &= \left(\frac{h_c - h_{eq}}{H_0 - h_{eq}} \right)^{1/3} 0.82 U^{2/3}(Q) \Delta t \end{aligned} \quad (32)$$

при достаточно больших Q обеспечивает наличие временной иерархии между различными стадиями процесса формирования КТ $\Delta t \ll t_R \ll t_* = \Phi_* t_{eq}$ [9].

Таким образом, приведены все данные, необходимые для моделирования процессов формирования КТ по механизму Странского–Крастанова. Следует отметить, что представленные результаты справедливы только на кинетической стадии формирования КТ и не могут претендовать на исследование оствальдовского созревания и других поздних стадий роста [2,11,21]. Вместе с тем, помимо достаточно детального описания кинетической стадии, теория нуклеации дает и надежное начальное условие для описания более поздних стадий процесса, если таковые имеют место в реальных условиях ростового эксперимента.

3. Схема расчета и численный пример для системы Ge/Si(100)

Изложенная теория позволяет проводить численные расчеты кинетики формирования КТ в конкретных системах. Последовательность расчетов такова.

1) Расчет термодинамики. Задаются энергетические параметры гетероэпитаксиальной системы и геометрия островка: модуль упругости λ , энергия смачивания Ψ_0 , коэффициент релаксации силы взаимодействия с подложкой k_0 , контактный угол у основания пирамиды ϕ ,

поверхностная энергия в плоскости подложки $\gamma(0)$, поверхностная энергия боковых граней островка $\gamma(\phi)$, рассогласование решеток ε_0 , постоянная решетки поверхности l_0 и высота монослоя d_0 . Задаются ростовая температура T . Из рис. 2 для заданного угла ϕ определяется коэффициент релаксации упругой энергии в островке $Z(\phi)$. По формуле (3) вычисляется равновесная толщина СС h_{eq} . По формулам (2) рассчитываются параметры свободной энергии образования островка A и B . Квазиравновесная температура T_e находится из выражения (21).

2) Определение кинетического контрольного параметра Q . Задаются скорость осаждения материала V , коэффициент диффузии атома под действием разности упругих напряжений в смачивающем слое и в островке $D(T)$, параметр обрезания поля упругих напряжений ν . По формуле (17) рассчитывается значение параметра Q при заданных условиях роста.

3) Расчет характеристик на стадии зарождения островков. Решая трансцендентное уравнение (15) или пользуясь приближенной формулой (18), находим значение максимального перенапряжения СС Φ_* и критическую толщину h_c . Затем по формулам (24) и (25) определяются продолжительность стадии нуклеации Δt и плотность островков по окончании стадии зарождения N . Зависимости от времени скорости зарождения $I(t)$ и плотности островков $n(t)$ определяются по формулам (22) и (23).

4) Расчет характеристик на стадии роста КТ. Задаются эффективная толщина осажденного материала H_0 . По формулам (31) и (30) находятся квазистационарный латеральный размер островков по окончании стадии роста L_R и характерное время роста островков t_R . Зависимость среднего латерального размера от времени $L_*(t)$ определяется из численного решения уравнения (29). Функция распределения островков по размерам $f(L, t)$ при различных t рассчитывается на основе выражений (26)–(28). Если рост КТ остановлен в момент времени $t_0 = H_0/V$, то текущее время t есть сумма времени осаждения слоя с квантовыми точками и времени их экспозиции: $t = t_0 + \Delta t_{exp}$. Так мы получаем связь между L и Δt_{exp} , причем $L(t_0) = L(\Delta t_{exp} = 0)$ является минимальным размером КТ при данной толщине осаждения, соответствующим нулевой экспозиции.

Следует отметить, что наименее определенным параметром модели является коэффициент диффузии D и его температурная зависимость $D(T)$. Однако при известной энергетике системы параметр Q , а следовательно, и значение D могут быть найдены из выражения (20) для критической толщины, которая надежно определяется экспериментально [1]. Как показано в работах [8–10,14,16], достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными по InAs/GaAs(100) КТ при $H_0 = 2$ МС в области ростовых температур $T = 440–485^\circ\text{C}$ и по Ge/Se(100) КТ при $H_0 = 6.2$ МС в области ростовых температур $T = 420–500^\circ\text{C}$ дает

простейшая аррениусовская температурная зависимость

$$D(T) = D_0 \exp(-E_D/k_B T). \quad (33)$$

Рассмотрим в качестве примера численного расчета кинетику формирования „hut“ кластеров в системе Ge/Si(100) при осаждении слоя Ge эффективной толщины $H_0 = 6.2$ МС со скоростью $V = 0.07$ МС/с при постоянной температуре поверхности $T = 470^\circ\text{C}$. Тогда свободная энергия образования когерентного островка определяется формулой (1) с коэффициентами $A = 2.59$ и $B = 0.617$. Равновесная толщина h_{eq} равна 3.0 МС. Квазиравновесная температура $T_e = 5020$ К. Принимая для коэффициента диффузии $D(T = 470^\circ\text{C})$ значение $6 \cdot 10^{-13}$ см²/с и для радиуса действия упругих сил $\nu = 10$, для кинетического контрольного параметра получаем значение $Q = 4.9 \cdot 10^3$. Точное решение трансцендентного уравнения (15) дает максимальное перенапряжение смачивающего слоя $\Phi_* = 0.725$ и $F(\Phi_*) = 11.9$. Максимальная толщина смачивающего слоя $h_c = 5.14$ МС, а характерная продолжительность стадии нуклеации $\Delta t = 3.8$ с. Зарождение островков становится заметным при толщине $H \approx h_c - V\Delta t = 4.9$ МС и практически завершается при $H \approx h_c + V\Delta t = 5.4$ МС. Время выращивания равновесного СС $t_{eq} = 42$ с, время выращивания слоя критической толщины $t_{eq} + t_* = 74$ с, откуда $t_* = 32$ с. Характерное время процессов присоединения адатомов к границе островка $\tau = t_{eq}/Q = 8.8 \cdot 10^{-3}$ с. Значение константы c равно $8.5 \cdot 10^{-3}$. Поверхностная плотность „hut“ кластеров по окончании стадии зарождения $N = 3.6 \cdot 10^{10}$ см⁻². Характерное время роста островков t_R при данных параметрах модели равно примерно 8.0 с, а латеральный размер островков по окончании стадии роста $L_R = 27$ нм. Это означает, что за время примерно $3t_R \approx 24$ с (с момента достижения критической толщины) размер островков вырастает до 27 нм, а толщина СС уменьшается практически до своего равновесного значения 3 МС.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости среднего размера Ge-островков от времени (отсчитанного от момента достижения равновесной толщины СС = 3 МС) при использовании для нахождения максимального перенапряжения Φ_* точного уравнения (15), приближенного уравнения (18) и простейшего варианта (18) при $u(Q) = \ln Q$. Видно, что использование приближений несколько занижает размер КТ, завышает их плотность и

Основные характеристики процесса формирования Ge-островков

Расчет	Максимальная толщина СС h_c , МС	Плотность N , 10^{10} см ⁻²	Квазистационарный размер L_R , нм
Простейший	4.62	8.5	20
Приближенный	4.94	4.8	24
Точный	5.14	3.6	27

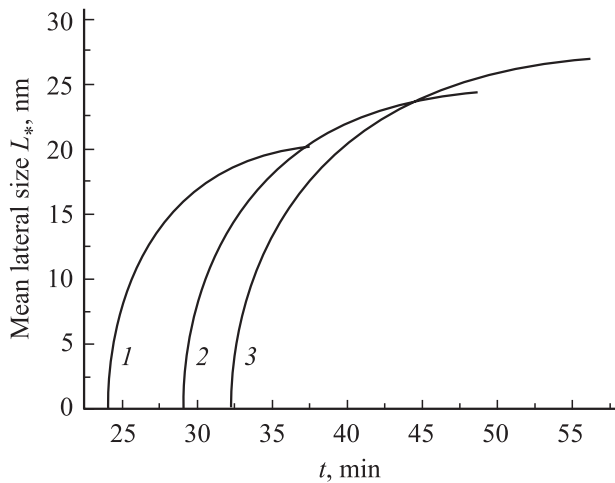


Рис. 3. Зависимости среднего размера „hut“ кластеров Ge от времени для модельных параметров, приведенных в основном тексте: 1 — простейший расчет максимального перенапряжения смачивающего слоя по формуле (18) при $u(Q) = \ln Q$; 2 — расчет по формуле (18), 3 — точный расчет по формуле (15).

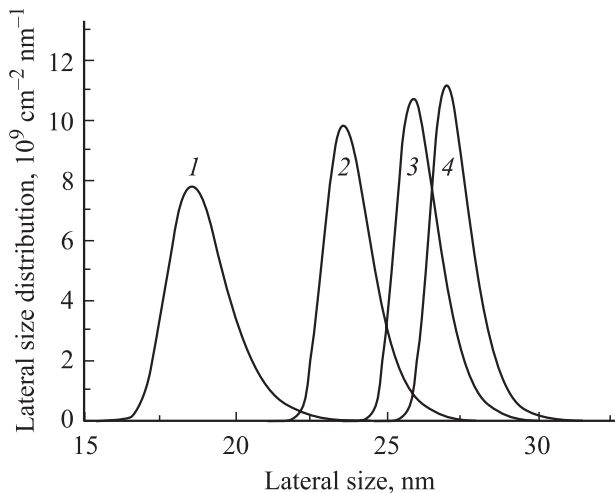


Рис. 4. Функция распределения „hut“ кластеров Ge на поверхности Si(100) при четырех различных временах t , с: 1 — 38.2, 2 — 44.2, 3 — 50.2, 4 — 56.2.

занижает критическую толщину перехода. Соответствующие результаты представлены в таблице.

Функция распределения по латеральным размерам островков в различные моменты времени представлена на рис. 4. Размер островков в момент останова роста при эффективной толщине 6.2 МС меньше квазистационарного и равен $L(t_0) = L(46 \text{ с}) = 22.5 \text{ нм}$. В отличие от функции распределения $f(\rho, t)$ функция $f(L, t)$ изменяет свою форму в процессе роста. Видно, что относительный разброс по размерам несколько уменьшается по мере роста островков. Разброс по размерам островков по окончании стадии роста ΔL_R составляет примерно 1.97 нм, а относительный разброс по размерам $\Delta L_R / L_R = 7\%$.

4. Заключение

В заключение сформулируем основные выводы из результатов, полученных в настоящей работе. При известных параметрах гетероэпитаксиальной системы, которые частично могут выбираться из сопоставления с экспериментом, изложенная кинетическая модель позволяет рассчитывать функцию распределения КТ по размерам $f(L, t)$. Полученные выражения также позволяют объяснить наблюдаемые в эксперименте зависимости среднего размера и плотности КТ от температуры, скорости осаждения, толщины осаждения и времени экспозиции образца [9,10,14,16]. Основными положениями модели являются: 1) вид свободной энергии образования островка (1), предполагающий, что энергетически выгодные процессы релаксации упругих напряжений конкурируют с энергетически невыгодными процессами создания дополнительной поверхности боковых граней островка и преодоления сил притяжения подложки; 2) диффузия из СС в островок, стимулированная упругими напряжениями, является основным кинетическим механизмом роста островков; 3) постоянная форма островков в процессе роста и 4) отсутствие взаимодействия между островками. Это приводит к конкретному виду скорости нуклеации (9) и скорости роста КТ (7). Некоторые из предположений модели могут быть ослаблены. Например, при определенной модификации модели с ее помощью можно рассматривать рост КТ из „моря“ адатомов на поверхности СС [7,24], учесть релаксацию по форме островков [6], исследовать процессы формирования докритических КТ при $h_{\text{eq}} < H_0 < h_c$ [15,25] и т.д. Наибольший интерес в дальнейшем представляет применение кинетической теории к более широкому классу — гетероэпитаксиальным системам, в частности к системам $A^{II}B^{VI}$, а также исследование более поздних стадий роста КТ, на которых существенным становится взаимодействие между островками. Это взаимодействие может передаваться через обобщенное диффузионное поле и приводить к освальдовскому созреванию островков [21], или вызываться перекрытием упругих полей и приводить к упругому отталкиванию островков [2,11]. В первом случае финальное равновесное состояние системы будет представлять собой один большой островок и, следовательно, ансамбли КТ могут наблюдаться только на кинетической стадии роста. Во втором случае при определенных условиях может наблюдаться упорядоченная равновесная конфигурация системы. Тогда задачей теории является исследование процесса эволюции ансамбля КТ на всех стадиях роста и стыковка кинетического и термодинамического рассмотрения.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 05-0216568.

Список литературы

- [1] V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, A.Yu. Egorov, N.A. Maleev. *Quantum dot lasers* (N. Y., Oxford University Press, 2003).
- [2] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum dot heterostructures* (N. Y., Wiley, 1999).
- [3] V.A. Shchukin, D. Bimberg. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1125 (1999).
- [4] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. *ФТП*, **34**, 1281 (2000).
- [5] A.-L. Barabasi. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2562 (1997).
- [6] A.V. Osipov, F. Schmitt, S.A. Kukushkin, P. Hess. *Appl. Surf. Sci.*, **188**, 156 (2002).
- [7] A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, F. Schmitt, P. Hess. *Phys. Rev. B*, **24**, 205 421 (2001).
- [8] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **68**, 075 409 (2003).
- [9] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, Yu.G. Musikhin, Yu.B. Samsonenko, A.A. Tonkikh, N.K. Polyakov, V.A. Egorov, A.F. Tsatsul'nikov, N.A. Krizhanovskaya, V.M. Ustinov, P. Werner. *J. Cryst. Growth*, **267**, 47 (2004).
- [10] В.Г. Дубровский, Ю.Г. Мусихин, Г.Э. Цырлин, В.А. Егоров, Н.К. Поляков, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, Н.В. Крыжановская, Н.А. Берт, В.М. Устинов. *ФТП*, **38**, 342 (2004).
- [11] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kor'ev, D. Bimberg. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2968 (1995).
- [12] V.P. Evtikhiev, A.M. Boiko, I.V. Kudryashov, R.A. Suris, A.N. Titkov, V.E. Torkanov. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 545 (2002).
- [13] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев. *Письма ЖТФ*, **31** (4), 58 (2005).
- [14] A.A. Tonkikh, V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.A. Egorov, V.M. Ustinov, P. Werner. *Phys. Status Solidi B*, **236**, R1 (2003).
- [15] Ю.Г. Мусихин, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, Н.А. Берт, В.М. Устинов. *ФТП*, **39**, 853 (2005).
- [16] В.Г. Дубровский, В.А. Егоров, Г.Э. Цырлин, Н.К. Поляков, Ю.Б. Самсоненко, Н.В. Крыжановская, А.Ф. Цацульников, В.М. Устинов. *ФТП*, **37**, 883 (2003).
- [17] P. Müller, R. Kern. *Appl. Surf. Sci.*, **102**, 6 (1996).
- [18] C. Ratsch, A. Zangwill. *Surf. Sci.*, **293**, 123 (1993).
- [19] H.T. Johnson, L.B. Freund. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6081 (1997).
- [20] Ф.М. Куни, А.П. Гринин. *Коллоид. журн.*, **46**, 460 (1984).
- [21] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН*, **168**, 1083 (1998).
- [22] M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg. *Phys. Rev. B*, **52**, 11 969 (1995).
- [23] V.G. Dubrovskii. *Phys. Status Solidi B*, **171**, 345 (1992).
- [24] K.-I. Shiramine, T. Itoh, S. Muto, T. Kozaki, S. Sato. *J. Cryst. Growth*, **242**, 332 (2002).
- [25] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *Phys. Status Solidi B*, **241**, R42 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Simulation of quantum dot size distribution at the kinetic stage of growth

V.G. Dubrovskii*⁺

* St. Petersburg Physicotechnical Centre for Research and Education, Russian Academy of Sciences
195220 St. Petersburg, Russia
+ Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In this paper we propose a general scheme of calculations of the quantum dot size distribution during the Stranski–Krastanow growth in lattice mismatched heteroepitaxial systems. The model is based on the nucleation theory with the super-overstrained wetting layer playing the role of a metastable condensing phase and the strained coherent islands being the nuclei of a new phase. The developed model generalized some of previously obtained results. The theory is valid at the kinetic stage of quantum dot formation, when the island ensemble remains dilute and thus noninteracting. As a particular example, we present the results of simulations in the case of „hut“ clusters in the Ge/Si(100) heteroepitaxial system.