

УДК 621.315.592

## ТРЕХМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА ГЕРМАНИЯ НА КРЕМНИИ\*

С. А. Рудин<sup>1</sup>, В. А. Зиновьев<sup>1</sup>, А. В. Ненашев<sup>1,2</sup>, А. Ю. Поляков<sup>1</sup>,  
Ж. В. Смагина<sup>1</sup>, А. В. Двуреченский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: rudin@isp.nsc.ru

Предложен новый метод учёта распределения деформации при атомистическом моделировании гетероэпитаксиального роста. Идея метода состоит в том, что кроме элементарных событий, изменяющих конфигурацию кристалла (осаждение новых атомов и прыжки атомов между узлами кристаллической решётки), в расчётный алгоритм включены случайные смещения (тепловые колебания) атомов в пределах узла решётки. Оказалось возможным подобрать вероятности элементарных событий таким образом, чтобы гарантировать стремление свободной энергии системы к минимуму при отсутствии внешних воздействий. Моделирование с помощью предложенного метода воспроизводит основные эффекты гетероэпитаксиального роста, такие как образование трёхмерных островков на напряжённом смачивающем слое (режим роста Странского — Крастанова) и вертикальное упорядочение наноструктур при росте многослойных гетероструктур.

*Ключевые слова:* кремний, германий, наноструктуры, гетероэпитаксия, моделирование методом Монте-Карло.

**Введение.** При гетероэпитаксиальном росте в случае несовпадения постоянных решёток осаждаемого материала и материала подложки ключевую роль играет неоднородное распределение упругой деформации. Накопление упругой энергии в процессе роста приводит к морфологической неустойчивости поверхности, результатом которой является образование трёхмерных упорядоченных наноструктур [1]. Для понимания этих процессов учёт упругой деформации имеет принципиальное значение.

Для интерпретации экспериментальных данных о росте гетероэпитаксиальных структур, а в некоторых случаях и для предсказания результатов при изменении условий эксперимента используют различные модели гомо- и гетероэпитаксии [1–8]. Среди них можно выделить континуальные и атомистические модели. Последние учитывают микроскопические эффекты, определяющие эволюцию системы при гетероэпитаксии, но требуют больших вычислительных затрат или существенного упрощения моделей. Однако необходимость решения задачи теории упругости при каждом изменении атомной конфигурации (добавлении нового атома или перемещении его в другой узел кристаллической решётки) делает практически невозможным трёхмерное моделирование гетероэпитаксиального роста системы, состоящей из сотен тысяч атомов.

Наиболее простые модели гетероэпитаксиального роста — двумерные [2–4], которые наглядно иллюстрируют основные явления, происходящие во время гетероэпитаксии, такие как переход от слоевого роста к росту трёхмерных островков (режим роста Странского — Крастанова), перемешивание, упорядочение островков по положению и размеру.

\*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-02-01181 и № 12-02-31077), Министерства образования и науки РФ (программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант № 8228).

Существуют и трёхмерные модели гетероэпитаксиального роста [5–8], но, как правило, они используют простую кубическую решётку. Тем не менее с их помощью был продемонстрирован рост в режиме Странского — Крастанова и эффект упорядочения островков по размеру.

В данной работе представлена трёхмерная атомистическая модель гетероэпитаксии Ge на Si(100), которая учитывает алмазоподобную кристаллическую решётку и вклад упругой деформации в изменение вероятностей диффузионных переходов атомов на растущей поверхности. Предложен новый метод учёта деформации, позволяющий существенно сократить затраты машинного времени и проводить моделирование формирования упорядоченных массивов трёхмерных островков на достаточно больших фрагментах поверхности кристалла по сравнению с характерным размером островка. Это открывает перспективы изучения микроскопических механизмов упорядочения островков по размерам и по взаимному расположению и позволяет моделировать рост упорядоченных наноструктур на непланарных подложках и на подложках с предварительно созданными источниками механических напряжений [9].

**Модель и вычислительный алгоритм.** В основе модели лежит трёхмерная кристаллическая решётка типа алмаза с периодическими граничными условиями по координатам  $X$  и  $Y$  (вдоль поверхности подложки). Каждый узел может быть занят атомом кремния или германия или быть пустым. Для учёта упругой деформации каждый атом характеризуется вектором смещения  $\mathbf{u}_i$  относительно радиуса-вектора узла идеальной решётки кремния  $\mathbf{r}_i^{(0)}$ .

Моделирование роста производится методом Монте-Карло, заключающимся в выполнении последовательности элементарных событий, выбираемых случайным образом в соответствии с их вероятностями. Возможны события двух типов: добавление нового атома (осаждение) и диффузионный прыжок атома по поверхности. Вероятность осаждения атома вычисляется исходя из требуемой скорости роста (т. е. числа осаждаемых монослоёв (МС) в единицу времени). Вероятности диффузионных прыжков рассмотрим далее.

Важнейшей величиной при моделировании роста является полная энергия кристалла, состоящая из энергии связи и упругой энергии. Энергия связи была взята по аналогии с моделью, разработанной в [10, 11], где энергия активации  $\varepsilon_i^{(0)}$  диффузионного прыжка  $i$ -го атома определялась как

$$\varepsilon_i^{(0)} = n_{i1}E_1 + n_{i2}E_2. \quad (1)$$

Здесь  $n_{i1}$ ,  $n_{i2}$  — число первых и вторых соседей  $i$ -го атома;  $E_1$  и  $E_2$  — численные константы. Согласно принципу детального баланса энергия активации вида (1) соответствует следующему выражению для энергии кристалла:

$$E^{(0)} = -N_1E_1 - N_2E_2, \quad (2)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — число пар соседних атомов в кристалле и число пар двух соседей. Таким образом, каждая пара ближайших соседей (т. е. каждая атомная связь) даёт вклад ( $-E_1$ ) в энергию кристалла, а каждая пара двух соседей добавляет вклад ( $-E_2$ ).

В предлагаемой нами модели к энергии  $E^{(0)}$  добавляется энергия упругой деформации  $E_{el}$ , выражаемая в виде потенциала Китинга [12]:

$$E_{el} = A \sum_i \sum_j ((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - d_{ij}^2)^2 + B \sum_i \sum_{j>k} \left( (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \frac{1}{3} d_{ij}d_{ik} \right)^2, \quad (3)$$

где  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^{(0)} + \mathbf{u}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го атома;  $d_{ij}$ ,  $d_{ik}$  — равновесные длины атомных связей  $i-j$ ,  $i-k$  (зависит от типа атомов);  $A$  и  $B$  — численные параметры, отвечающие

за жёсткость атомных связей по отношению к растяжению/сжатию и к изменению углов между связями соответственно. Индекс  $i$  пробегает по всем атомам кристалла, индексы  $j$  и  $k$  — по ближайшим соседям  $i$ -го атома. В качестве единицы длины удобно взять толщину монослоя кремния ( $1/4$  постоянной решётки). Тогда координаты узлов идеальной решётки ( $\mathbf{r}_i^{(0)}$ ) будут целочисленными, а равновесные длины связей будут иметь вид

$$d_{\text{Si, Si}} = \sqrt{3}; \quad d_{\text{Ge, Ge}} = (1 + \delta)\sqrt{3}; \quad d_{\text{Si, Ge}} = (1 + \delta/2)\sqrt{3}, \quad (4)$$

где  $\delta = (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})/a_{\text{Si}} \approx 0,042$  — относительное рассогласование постоянных решёток германия ( $a_{\text{Ge}}$ ) и кремния ( $a_{\text{Si}}$ ).

Для упрощения вычислений мы пренебрегаем нелинейными эффектами теории упругости. С этой целью выражение (3) разлагается по степеням  $\mathbf{u}_i$  и оставляются только члены степени не выше 2.

Вероятность диффузионного прыжка выбрана так, чтобы удовлетворить двум условиям:

1) вероятность прыжка зависит только от состояния ближайшего окружения узла, из которого прыгает атом (в пределах второй координационной сферы);

2) вероятность прямого ( $i \rightarrow j$ ) и обратного ( $j \rightarrow i$ ) прыжков должна удовлетворять принципу детального равновесия.

Можно показать, что этим критериям удовлетворяет следующее выражение для вероятности прыжка  $p_{i \rightarrow j}$  из узла  $i$  в узел  $j$ :

$$p_{i \rightarrow j} = \nu_0 \exp \left( \frac{-\varepsilon_i^{(0)} + \min[\varepsilon_{el, i}(\mathbf{r}_i)]}{k_B T} \right), \quad (5)$$

где  $\nu_0$  — частота попыток (параметр модели);  $\varepsilon_i^{(0)}$  — энергия активации без учёта деформационных эффектов, определяемая формулой (1);  $\varepsilon_{el, i}(\mathbf{r}_i)$  — часть упругой энергии кристалла, относящаяся к  $i$ -му атому (т. е. часть суммы (3), содержащая только слагаемые, зависящие от  $\mathbf{r}_i$ );  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура. (Минимизация в выражении (5) производится по  $\mathbf{r}_i$  — положению  $i$ -го атома, в то время как положения остальных атомов фиксированы.) Разрешены любые прыжки из заполненного узла в пустой в пределах второй координационной сферы за исключением прыжков, приводящих к «отрыву» атома от кристалла. Критерием отсутствия отрыва является наличие, по крайней мере, двух вторых соседей у каждого атома. После прыжка  $i \rightarrow j$  (или осаждения нового атома в узел  $j$ ) положение атома  $\mathbf{r}_j$  выбирается случайно в соответствии с распределением Больцмана; плотность распределения имеет вид

$$f(\mathbf{r}_j) = F \exp \left( - \frac{\varepsilon_{el, j}(\mathbf{r}_j)}{k_B T} \right), \quad (6)$$

где  $F$  — нормировочный множитель.

Этого, однако, ещё недостаточно для моделирования роста. Дело в том, что изменения, происходящие на поверхности кристалла, влияют на упругую деформацию внутри кристалла. Таким образом, модель гетероэпитаксиального роста должна обеспечивать отклик положений атомов в глубине кристалла на элементарные события — диффузионные прыжки и добавление новых атомов. Стандартный способ обеспечения такого отклика заключается в решении задачи теории упругости на каждом шаге Монте-Карло, т. е. в вычислении новых положений всех атомов после каждого элементарного события. Мы предлагаем альтернативный подход, основанный на локальных манипуляциях, удовлетворяющих принципу детального равновесия, а именно после каждого элементарного события

выбираются случайным образом  $N$  атомов кристалла (где  $N$  — настраиваемый параметр модели) и каждый из них смещается в новое положение, выбранное случайно в соответствии с распределением (6). Независимо от значения параметра  $N$  каждый шаг данного алгоритма (кроме осаждения атомов) удовлетворяет принципу детального равновесия. Поэтому при отсутствии внешних воздействий (т. е. поступления новых атомов) моделируемая система будет гарантированно стремиться к термодинамическому равновесию при любом  $N$ . В случае же притока новых атомов  $N$  следует выбирать достаточно большим, чтобы обеспечить приемлемую скорость отклика объёма кристалла на изменения, происходящие на поверхности.

Таким образом, предлагаемый алгоритм моделирования роста кристалла состоит из следующих шагов:

1. Создание начальной конфигурации атомов и вычисление вероятностей всех возможных элементарных событий (осаждения или прыжка атома) согласно (5).

2. Случайный выбор элементарного события в соответствии с найденными вероятностями и выполнение этого события. Новое положение атома после прыжка или осаждения назначается в соответствии с распределением (6).

3. Случайное смещение  $N$  атомов кристалла в соответствии с распределением (6).

4. Обновление вероятностей элементарных событий согласно (5) и возврат к п. 2.

Данный алгоритм является эффективным (по сравнению со стандартным методом учёта упругой деформации в процессе роста), хорошо масштабируемым и подходящим для распараллеливания. Первое свойство вытекает из того, что в нашем алгоритме не требуется полного решения задачи теории упругости на каждом шаге Монте-Карло. Второе и третье свойства следуют из локальности всех входящих в алгоритм операций. Действительно вычисление вероятности события по формуле (5) требует обработки информации о состоянии лишь небольшого фрагмента кристалла, состоящего из 16 атомов или меньше (положение атома до прыжка плюс его первые и вторые соседи). То же относится и к выбору положения атома согласно распределению (6). Таким образом, затраты машинного времени на обработку одного элементарного события практически не зависят от размера моделируемой структуры.

**Результаты и обсуждение.** Предложенный нами алгоритм моделирования гетероэпитаксии реализован в виде компьютерной программы, написанной на языке C++. Расчёты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном комплексе Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Результаты моделирования процесса зарождения трёхмерных островков Ge на Si(100) и начальных стадий их роста приведены на рис. 1. Параметры модели соответствуют реальным условиям роста островков германия в установке молекулярно-лучевой эпитаксии: температура 400 °С, скорость осаждения германия 0,1 МС/с. В качестве «коэффициентов жёсткости»  $A$  и  $B$  взяты значения для кремния из работы [12]. Энергетические параметры  $E_1 = 0,35$  эВ и  $E_2 = 0,15$  эВ подобраны нами таким образом, чтобы достигалось согласие с экспериментальными данными по морфологии поверхности при гетероэпитаксии. Размеры моделируемого фрагмента кристалла составляли  $200 \times 200 \times 40$  МС ( $\approx 25 \times 25 \times 5$  нм). Параметр  $N$  выбран равным 1 % от числа атомов в системе.

Согласно рис. 1 критическая толщина смачивающего слоя, при которой образуются трёхмерные зародыши островков, составляет около 3 МС, размеры зародышей — примерно 5–7 МС. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными при 300 °С [4, 13]. При дальнейшем росте формируются островки в форме усечённых пирамид с боковыми гранями  $\langle 111 \rangle$ , причём островки растут преимущественно в вертикальном направлении, их плотность составляет  $\sim (2 \cdot 10^{12})$  см<sup>-2</sup>.

В эксперименте наблюдается огранка островков плоскостями типа  $\langle 105 \rangle$ . Повидимому, это связано с локальным минимумом поверхностной энергии (как функции угла

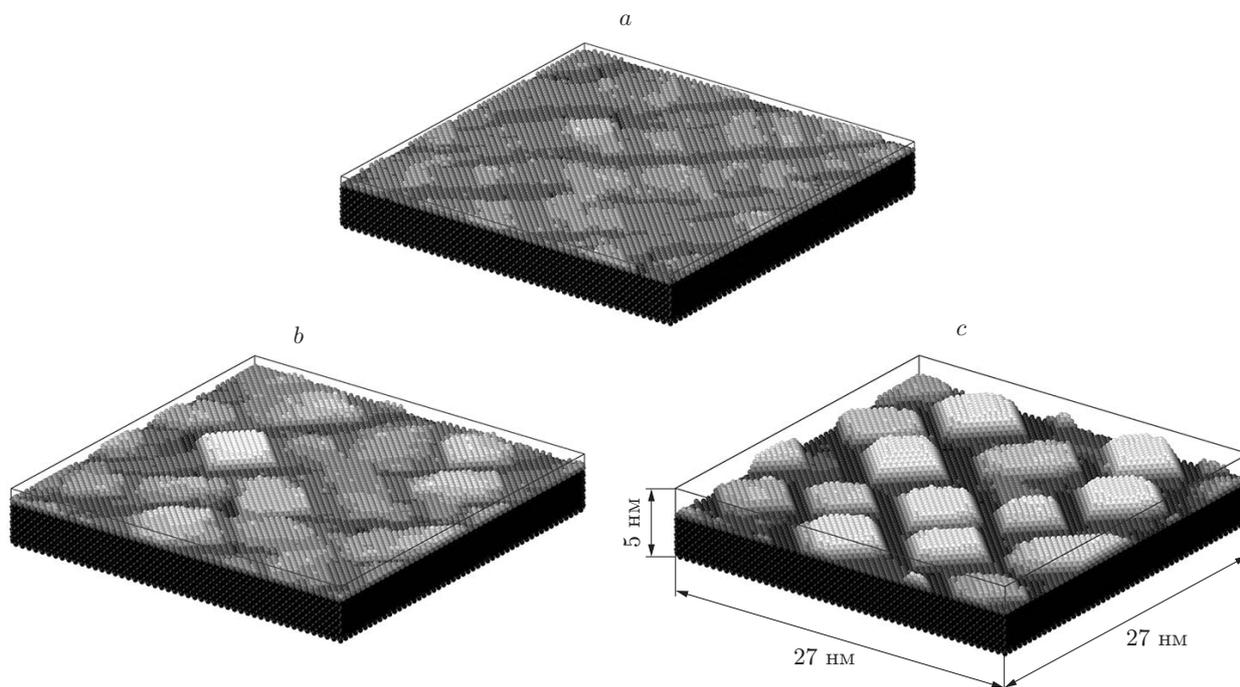


Рис. 1. Эволюция поверхности кристалла в процессе моделирования роста Ge на Si(100) при температуре 400 °С и скорости осаждения Ge 0,1 МС/с. Количество осаждённого германия: *a* — 3 МС, *b* — 4 МС, *c* — 5 МС (градации серого соответствуют высоте рельефа поверхности)

наклона  $\theta$ ) при  $\theta \sim 11^\circ$ , что и соответствует грани  $\langle 105 \rangle$ . С другой стороны, в расчётной модели грань  $\langle 105 \rangle$  ничем не выделена относительно других граней типа  $\langle 10k \rangle$  с целочисленными  $k$ . Проблема стабилизации граней  $\langle 105 \rangle$  в атомистическом подходе к моделированию роста трёхмерных островков до сих пор не решена. Прогресс может быть достигнут путём учёта дополнительных вкладов в поверхностную энергию кристалла (например, связанных с реконструкцией поверхности или с взаимодействием атомных ступеней [14]). Тем не менее предложенная модель адекватно описывает начальные стадии роста, когда огранка островков ещё не успевают сформироваться.

Плотность островков в эксперименте существенно зависит от температуры роста [4] и составляет  $\sim 10^{12}$  см $^{-2}$  при 300 °С,  $\sim 10^{11}$  см $^{-2}$  при 400 °С. Наблюдаемая в результате моделирования плотность островков ( $\sim (2 \cdot 10^{12})$  см $^{-2}$ ) близка к экспериментальной при температуре 300 °С [4]. Расхождение может быть обусловлено выбранными значениями параметров  $E_1$  и  $E_2$ , которые определяют барьер активации диффузии адатомов. Варьируя данные параметры, можно перенормировать модельную температуру, приблизив её к 300 °С, когда плотность островков согласуется с экспериментальной по порядку величины. Таким образом, рассматриваемая модель достаточно гибкая, чтобы воспроизводить характерные особенности роста.

Другой пример влияния деформации на процессы зарождения и роста трёхмерных островков — формирование многослойной структуры с вертикальным совмещением островков. Подход, описанный в данной работе, позволяет воспроизвести это явление в вычислительном эксперименте. На рис. 2 показан пример двухслойной структуры, полученной путём моделирования роста с теми же параметрами, что и на рис. 1. Сначала моделировались зарождение и рост трёхмерных островков при осаждении 6 МС Ge на Si(100). Затем эти островки закрывались сплошным слоем кремния толщиной 30 МС, после чего осаждался второй слой Ge толщиной 6 МС. На рис. 2 хорошо наблюдается эффект упорядо-

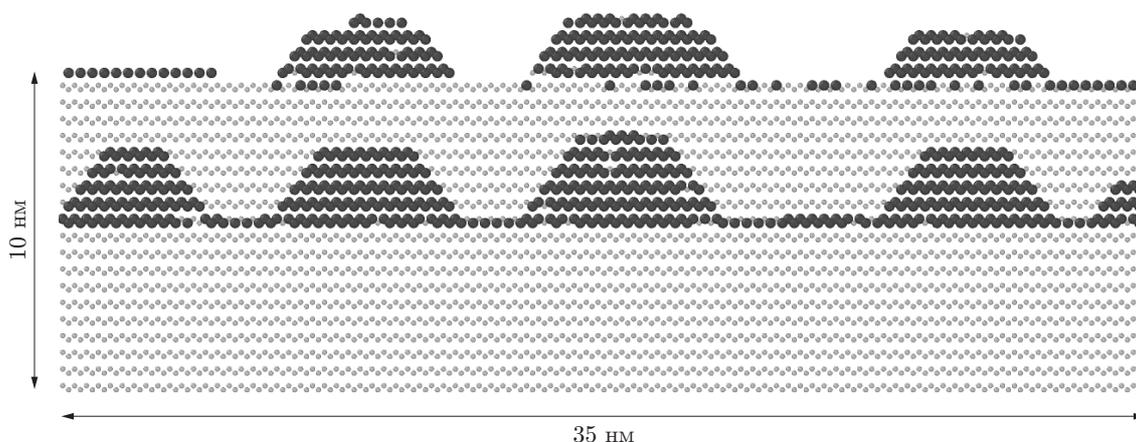


Рис. 2. Двухслойная структура Si/Ge/Si/Ge с вертикально совмещёнными трёхмерными островками германия. Показано сечение структуры плоскостью (110). Количество осаждённого Ge 6 МС на каждом слое островков. Толщина закрывающего слоя Si 30 МС (чёрным цветом показаны атомы германия, серым — атомы кремния)

чения положения островков по вертикали, что объясняется присутствием над островками нижнего слоя областей локального растяжения поверхности, которые формируют локальные минимумы плотности упругой энергии в слое германия, осаждённого на закрывающий слой кремния. Это приводит к увеличению энергии связи атомов с поверхностью в области локальных минимумов и соответственно к увеличению вероятности зарождения трёхмерных островков [15]. При росте второго слоя происходит уменьшение критической толщины смачивающего слоя, начиная с которой формируются трёхмерные островки, что также хорошо согласуется с экспериментальными результатами [16].

В данной работе основное внимание уделялось разработке подхода, учитывающего ключевые моменты, присущие эволюции поверхности в процессе гетероэпитаксиального роста. Развитие модели, позволяющее учесть все экспериментальные особенности роста, является предметом дальнейших исследований.

**Заключение.** Таким образом, предлагается новый подход к атомистическому моделированию роста рассогласованных по параметру решётки гетеросистем. Подход основан на применении принципа детального равновесия для минимизации свободной энергии в процессе роста кристалла. Для этого в расчётный алгоритм включены «тепловые колебания» атомов. Данный подход, связанный с минимизацией свободной энергии, позволяет избежать необходимости вычисления минимума внутренней (упругой) энергии кристалла после каждого элементарного события (осаждения атома или диффузионного прыжка). Это существенно снижает затраты машинного времени и тем самым увеличивает допустимый размер моделируемых систем. Предложенный алгоритм является хорошо масштабируемым и подходит для проведения параллельных вычислений.

Модельные расчёты воспроизводят основные эффекты на начальных стадиях гетероэпитаксиального роста, такие как переход к трёхмерному росту (см. рис. 1), вертикальное упорядочение наноструктур (см. рис. 2) и уменьшение критической толщины смачивающего слоя в многослойных гетероструктурах. Данная модель может быть использована для выяснения механизмов упорядоченного роста трёхмерных островков не только в системе Ge/Si, но и в других гетероэпитаксиальных системах.

Авторы благодарят сотрудников Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета за предоставление вычислительных ресурсов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Дубровский В. Г.** Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 352 с.
2. **Baskaran A., Devita J., Smereka P.** Kinetic Monte Carlo simulation of strained heteroepitaxial growth with intermixing // *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. 2010. **22**, N 1. P. 1–26.
3. **Biehl M., Much F., Vey C.** Off-lattice kinetic Monte Carlo simulations of strained heteroepitaxial growth // *Intern. Ser. Numerical Mathematics*. 2005. **149**. P. 41–56.
4. **Смагина Ж. В., Зиновьев В. А., Ненашев А. В. и др.** Самоорганизация наноструктур германия при импульсном облучении пучком низкоэнергетических ионов в процессе гетероэпитаксии структур Ge/Si(100) // *ЖЭТФ*. 2008. **133**, № 3. С. 593–604.
5. **Venäläinen O., Heiniö J., Kaski K.** Stranski-Krastanov growth of thin film: Monte Carlo simulation // *Phys. Scripta*. 1991. **T38**. P. 66–69.
6. **Nurminen L., Kuronen A., Kaski K.** Kinetic Monte Carlo simulation of nucleation on patterned substrates // *Phys. Rev. B*. 2000. **63**, N 3. 035407.
7. **Petrov P. P., Miller W.** Kinetic Monte Carlo simulation of the wetting layer in Stranski-Krastanov heteroepitaxial growth // *Comput. Mater. Sci*. 2012. **60**. P. 176–180.
8. **Schulze T. P., Smereka P.** Kinetic Monte Carlo simulation of heteroepitaxial growth: Wetting layers, quantum dots, capping, and nanorings // *Phys. Rev. B*. 2012. **86**, N 23. 235313.
9. **Ненашев А. В., Смагина Ж. В., Рудин С. А., Двуреченский А. В.** Эпитаксиальный рост наноструктур Ge/Si в условиях ионного облучения // *Тр. XVII Междунар. симп. «Нанозифика и нанозлектроника»*. 2013. Т. 2. С. 538–539.
10. **Vvedensky D. D., Clarke S.** Recovery kinetics during interrupted epitaxial growth // *Surf. Sci*. 1990. **255**, N 3. P. 373–389.
11. **Hansson G. V., Larson M. I.** Initial staged of Si molecular beam epitaxy on Si(100) studied with reflection high-energy electron-diffraction intensity measurements and Monte Carlo simulation // *Surf. Sci*. 1994. **321**, N 3. P. L255–L260.
12. **Keating P. N.** Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure // *Phys. Rev*. 1966. **145**, N 2. P. 637–645.
13. **Yakimov A. I., Dvurechenskii A. V., Nikiforov A. I.** Germanium self-assembled quantum dots in silicon for nano- and optoelectronics // *Journ. Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2006. **1**. P. 119–175.
14. **Kaganer V. M., Ploog K. H.** Energies of strained vicinal surfaces and strained islands // *Phys. Rev. B*. 2001. **64**, N 20. 205301.
15. **Tersoff J., Teichert C., Lagally M. G.** Self-organization in growth of quantum dot superlattices // *Phys. Rev. Lett*. 1996. **76**, N 10. P. 1675–1678.
16. **Le Thanh V., Yam V., Boucaud P. et. al.** Vertically self-organized Ge/Si(001) quantum dots in multilayer structures // *Phys. Rev. B*. 1999. **60**, N 8. P. 5851–5857.

*Поступила в редакцию 9 июля 2013 г.*