

Аннотация

Методом молекулярной динамики проведено моделирование процесса димеризации атомов на стенках ямок в структурированных подложках Si. Обнаружено, что микроскопический механизм эпитаксиального роста Ge на структурированных подложках Si обусловлен образованием H-образных атомных конфигураций, включающих 2 атома димера и 4 атома в подлежащем атомном слое.

Отчет о проделанной работе

1. **Тема работы:** Моделирование димеризации атомов на поверхности структурированных подложек Si

Состав коллектива (на момент выполнения работы):

1. Новиков Павел Леонидович, к. ф.-м. н., доцент НГУ, с. н. с. ИФП, novikov@isp.nsc.ru
2. Павский Кирилл Валеьевич, д. т. н., зав. лаб. ИФП, профессор кафедры вычислительных систем СибГУТИ, pkv@isp.nsc.ru
3. Цынк Павел Николаевич, практикант ИФП, студент НГУ, p.tsynk@g.nsu.ru

Финансовая поддержка: Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FWGW-2022-0011).

Научное содержание работы:

2. Постановка задачи.

Гетероэпитаксиальный рост массивов 3-мерных наноструктур привлекает интерес исследователей из-за возможности применений в электронных и оптоэлектронных приборах и устройствах следующего поколения [1-3]. Дополнительные возможности представляют пространственно-упорядоченные массивы квантовых точек (КТ), на основе которых могут быть созданы светодиодные матрицы, спинтронная память и логические элементы для квантового компьютера [4]. Для формирования таких массивов были предложены структурированные подложки с периодическим рисунком из мелких ямок, полученными с помощью литографии [5]. Ямки действуют как ловушки для осаждаемых атомов, в результате 3-мерные наноструктуры зарождаются в заданных позициях.

Несмотря на длительное время, прошедшее после появления концепции структурированных подложек, механизмы атомной диффузии и зарождения 3-мерных наноструктур в ямках недостаточно полно изучены. В частности, затруднен контролируемый рост наноструктур в ямках размером менее 50 нм, что ограничивает возможность создания сверхплотных массивов КТ. Элементарные процессы, сопровождающие рост в ямках, невозможно непосредственно наблюдать экспериментальными методами. В этом отношении исключительную роль приобретают методы моделирования, позволяющие дать научное знание о механизме роста на микроскопическом уровне и на временных интервалах от единиц до сотен пикосекунд (пс).

В данной работе методом молекулярной динамики [6] исследуются процессы димеризации на поверхности структурированных подложек Si на стадии осаждения смачивающего слоя Ge. Особое внимание уделено выявлению тех атомных конфигураций на димеризованной поверхности стенок ямок, которые воспроизводятся при осаждении каждого нового атомного слоя, обуславливая эпитаксиальный характер роста.

Методы и подходы

Моделирование, применяемое в данной работе для исследования процессов на стенках ямок, проводилось методом МД. Этот метод состоит в численном решении классической динамической задачи в системе, содержащей большое ($\sim 100 \cdot 10^3$) число атомов. Взаимодействие между атомами описывается эмпирическим потенциалом Терсоффа [7], представляющим собой функцию координат атомов. Результаты моделирования МД формируют наборы конфигураций, подчиняющиеся статистическому распределению в микроканоническом ансамбле. Метод МД предоставляет детальную информацию о свойствах системы на микроскопическом уровне и в пикосекундных временных интервалах. В исследуемой кристаллической системе атомы в объеме совершают преимущественно колебательные движения около своих узловых положений, а атомы на поверхности имеют также возможность совершать диффузионные прыжки, разрывая старые и устанавливая новые атомные связи. Предметом нашего изучения являются образующиеся при этом атомные конфигурации. Моделирование методом МД требует большого объема вычислений. Авторами данной работы был разработан алгоритм, оптимизирующий вычислительный процесс.

Приготовление моделируемых структур

Предназначенные для моделирования структуры были оформлены в виде массива данных, содержащих информацию о типе и координатах атомов. Исходно заводился фрагмент атомов, занимающих положения узлов в идеальной (недеформированной) кристаллической решетке кремния. Фрагмент имел форму прямоугольного параллелепипеда с латеральными размерами $18 \times 18 \text{ nm}^2$ и толщиной от 3 до 5 нм. Далее из исходного фрагмента в два этапа формировались виртуальные структуры. На первом этапе на поверхности фрагмента вырезались ямки заданной формы и размера. На втором этапе методом МД проводилась процедура релаксации, имитирующая процесс термического отжига структуры. В ходе релаксации атомы Si и Ge занимали под действием сил межатомного взаимодействия термодинамически равновесные положения. В частности, атомы на стенках ямок вступали в процессы димеризации.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Виртуальные структуры с ямками

Из эксперимента известно, что после осаждения буферного слоя кремния ямки цилиндрической формы, приготовленные ионно-реактивным травлением, приобретают форму перевернутых пирамид с квадратным основанием [8]. Этот самоорганизованный процесс обусловлен анизотропией поверхностной атомной диффузии, в частности, ускоренной диффузией в направлениях типа [111]. В соответствии с этими экспериментальными данными из исходного фрагмента вырезались ямки с заданной ориентацией (наклоном) стенок и глубиной. На фрагмент накладывались периодические граничные условия в латеральных направлениях. Поэтому фактически виртуальные структуры, получаемые на первом этапе приготовления, содержали квазibesконечный пространственно упорядоченный массив ямок. Основная часть моделируемых структур включала ямки со стенками, ориентированными по кристаллографическим плоскостям (114). В некоторых случаях моделирование проводилось также для ямок с ориентацией стенок (113) и (115).

Также известно из эксперимента, что в процессе осаждения Ge на структурированные подложки Si огранка ямок самопроизвольно меняется, "поворачиваясь" на 45° [8]. Это обусловлено совместным действием упругих эффектов и сверхструктурных перестроек поверхности гетероэпитаксиальных структур Ge/Si. С учетом этого факта мы приготовили серию виртуальных структур с ямками, стороны которых были ориентированы по направлениям [100] (соответственно, стенки ямок имели ориентацию (104)).

На Рис. 1 показан общий вид виртуальных структур, содержащими ямки, ориентированные по (114) и (104). Голубым цветом окрашены атомы Si, красным – Ge. На горизонтальных участках между ямками черным цветом отмечены атомы Ge, поставленные в димерные ряды. Такое расположение атомов соответствует реконструкции поверхности Ge/Si(100)-1 \times 2, наблюдаемой в эксперименте.

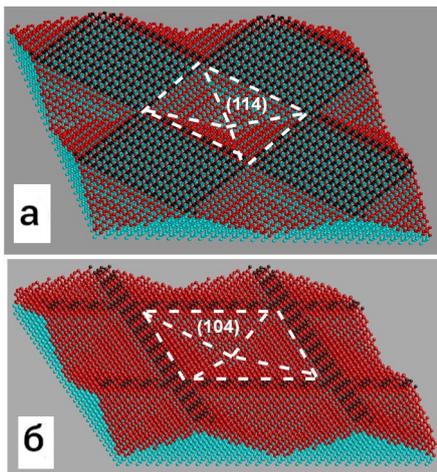


Рис. 1. Виртуальная структурированная подложка с ориентацией стенок ямок (а) (114) и (б) (104) (общий вид). Голубым цветом показаны атомы Si, красным — Ge, черным — атомы Ge в димерах.

Процедура релаксации

После первого этапа формирования виртуальной структурированной подложки все атомы находятся в позициях идеальной алмазоподобной решетки кремния. Поэтому пленка германия, постоянная кристаллической решетки которого выше на 4%, оказываются под напряжением сжатия. Чтобы модель соответствовала реальным условиям, необходимо осуществить релаксацию атомов, имитируя снятие неестественно высоких упругих напряжений.

При моделировании процесса релаксации при комнатной температуре, без предварительных мер предосторожности, может произойти разрушение структуры из-за высоких скоростей атомов, вызванных гигантскими межатомными силами. Для предотвращения "взрывного" развития процесса системе необходимо искусственно придать эффективную вязкость, которая будет замедлять релаксацию. В модели МД функция низкотемпературного термостата регулирует скорости частиц так, что любое сингулярное увеличение скорости отдельных частиц исключается посредством поддержания заданной температуры и распределения Больцмана по скоростям. Это позволяет атомам Si и Ge менять свои положения постепенно, так чтобы система становится всё более равновесной. После установления частичного равновесия температура системы повышалась, что позволяло атомам преодолевать небольшие энергетические барьеры и вступать в процессы димеризации. На практике релаксация начиналась при температурах ниже 10 К и постепенно увеличивалась до 600-800 К. Структуры, прошедшие процедуру релаксации, использовались для анализа реконструкции поверхности и изучения процессов при осаждении германия.

3. Полученные результаты.

Моделирование показало, что после процедуры релаксации в результате процессов димеризации на стенках ямок образуются характерные атомные конфигурации, которые мы назвали Н-образными. Эти конфигурации включают 2 атома димера и 4 атома подлежащего атомного слоя. Атомы димера образуются при сближении атомов, которые являются не ближайшими, а вторыми соседями в кристаллической алмазоподобной решетке. На поверхности до димеризации у пары таких атомов имеется четыре свободных связи, две из которых энергетически выгодно замкнуть друг на друга. Каждый из атомов димера опирается на два атома подлежащего атомного слоя, который можно условно отнести к объему, где эти атомы образуют замкнутую квадратную цепочку из вторых соседей. На горизонтальной кристаллической поверхности (100)-2×1 спецификой обладают только атомы димеров, а атомы

подлежащего слоя принципиально не отличаются от остальных объемных атомов. По этой причине в литературе не принято выделять Н-образные атомные конфигурации. Мы же здесь делаем это, поскольку, как будет показано ниже, все 6 атомов Н-образной конфигурации

участвуют в механизме, обеспечивающем эпитаксиальный характер роста. Отметим пока две особенности H-образных конфигураций на стенках ямок пирамидальной формы. Во-первых, их ориентации отличаются одна от другой на 90° , в зависимости от того, в четном или нечетном атомном слое оказываются соответствующие димеры. Причем, в случае стенок, ориентированных по (114), димерам “другой четности” не хватает места, так что энергетически выгодно выстраивать на стенке ряды из H-образных конфигураций только одной ориентации. Во-вторых, на наклонных поверхностях (и на 114- и на 104-ориентированных стенках) имеются недостроенные или искаженные H-образные конфигурации, из-за того, что на месте “опорных” атомов оказываются атомы другого атомного слоя. Эти особенности имеют значение для процессов, происходящих при осаждении отдельных атомов в ямки.

Осаждение атомов Ge на стенку с ориентацией (114)

Мы промоделировали осаждение отдельных атомов Ge в ямку со стенками, ориентированными по (114). При выборе случайной позиции для осаждения мы обычно наблюдали адсорбцию атома в некоторую точку, где он связывается с матрицей двумя атомными связями. Образующиеся при этом атомные конфигурации не соответствовали какой-либо регулярной системе и оставались стабильными на протяжении 10-20 пс. Чтобы увидеть элементарный процесс, интересный с точки зрения механизма роста, мы промоделировали осаждение одновременно двух атомов Ge со специально подобранными позициями над серединами димеров соседних H-образных конфигураций. Процесс, который мы наблюдали, представлен на Рис. 2. Через 2 пс после осаждения один из адсорбированных атомов Ge встраивается на место димера, расталкивая его атомы в позиции вторых соседей кристаллической решетки (Рис. 2 б). Через 39 пс в аналогичный процесс вовлекается второй адсорбированный атом Ge (Рис. 2 в). Далее адсорбированные атомы совершают колебательные движения, пока на 41-й пс не связываются друг с другом в димер (Рис. 2 г). В результате атомы старого димера встраиваются в кристаллическую объемную решетку, а в новом атомном слое формируется H-образная конфигурация, 4 атома которой выделены зеленым цветом. Поскольку новый атомный слой имеет четность, отличную от старого, новая H-образная конфигурация повернута на 90° по отношению к старой. Данный процесс демонстрирует возможный механизм, объясняющий морфологию поверхности на стенке ямки при осаждении целого моноатомного слоя.

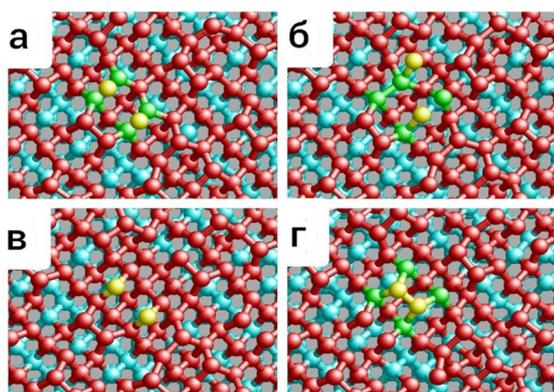


Рис. 2. Осаждение двух атомов Ge на стенку ямки с ориентацией (114) (вид сверху, сценарий 1). Голубым цветом показаны атомы Si, красным — Ge. Жёлтым цветом отмечены осаждаемые атомы, зеленым — атомы, участвующие в образовании H-образной конфигурации. Температура 800К. Время от начала осаждения: а) 0 пс, б) 2 пс, в) 39 пс, г) 41 пс.2

Поскольку любой элементарный процесс имеет случайный характер, мы попытались выяснить, насколько статистически значимым является образование новой H-образной конфигурации при осаждении отдельных атомов Ge. На Рис. 3 представлено протекание процесса при осаждении двух атомов Ge также над димерами двух H-образных конфигураций, но в другом месте на стенке ямки. Процесс начинается так же, как на Рис. 2, но в этом случае второй адсорбированный атом сначала образует димер с первым (Рис. 3 в) и лишь затем встраивается на место димера в подлежащем атомном слое (Рис. 3 г). В итоге также атомы прежних димеров встраиваются в кристаллическую матрицу, образуя “опору” для новой H-образной конфигурации. Весь процесс занимает 20 пс.

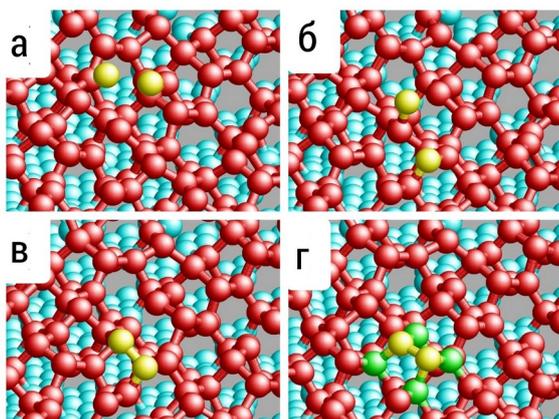


Рис. 3. Осаждение двух атомов Ge на стенку ямки с ориентацией (114) (общий вид, сценарий 2). Голубым цветом показаны атомы Si, красным — Ge. Жёлтым цветом отмечены осаждаемые атомы, зеленым — атомы, участвующие в образовании H-образной конфигурации. Температура 800K; а) 0 пс, б) 1 пс, в) 10 пс, г) 20 пс.

Осаждение атомов Ge на стенку с ориентацией (104)

Как уже было отмечено, в эксперименте на заключительной стадии роста смачивающего слоя Ge форма ямок остается пирамидальной, но с поворотом на 45° около высоты. Соответственно, мы провели моделирование осаждение отдельных атомов Ge в ямки со стенками, ориентированными по (104). Причем, сначала мы осадили один атом. Очевидно, что для образования димера или H-образной конфигурации необходимо минимум два атома. Однако напомним, что на наклонных стенках имеются незавершенные H-образные конфигурации, поэтому и один атом способен стимулировать перестройки атомных связей, приводящие к образованию законченных H-образных конфигураций. На Рис. 4 показан именно такой процесс. Устанавливается связь сначала с одним (Рис. 4 б), затем с другим (Рис. 4 в)

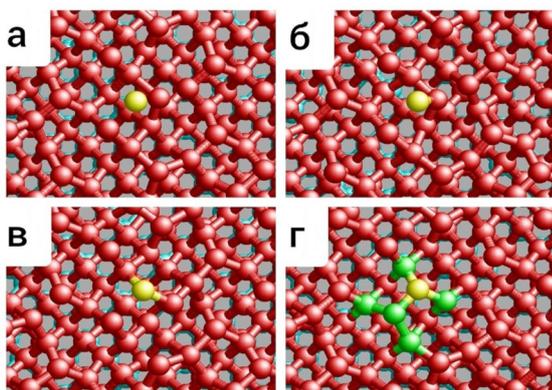


Рис. 4. Осаждение одного атома Ge на стенку ямки с ориентацией (104) (вид сверху, сценарий 1). Голубым цветом показаны атомы Si, красным — Ge. Жёлтым цветом отмечен осаждаемый атом, зеленым — атомы, участвующие в образовании H-образной конфигурации. Температура 800K; а) 0 пс, б) 1 пс, в) 2 пс, г) 5 пс.

атомом димера. Далее адсорбированный атом совершает колебания в направлении, перпендикулярном разорванному димеру, пока на 5-й пс не образует связь с атомом, имеющим две насыщенных и две свободных связи (Рис. 4 г). В результате образуется новая стабильная H-образная конфигурация.

Также получены (не представлены на рисунках) результаты моделирования осаждения двух атомов со сценарием образования новой H-образной конфигурации, аналогичным показанному на Рис. 2 для стенки с ориентацией (114).

Варьируя начальные положения двух осаждаемых атомов, мы наблюдали также сценарий 2, представленный на Рис. 5. Здесь один осаждаемый атом, как и во всех предыдущих случаях, встраивается на место димера, а второй подталкивает адатом в направлении первого. В результате осаждаемый атом стимулирует образование новой H-образной конфигурации, но в ее состав не входит.

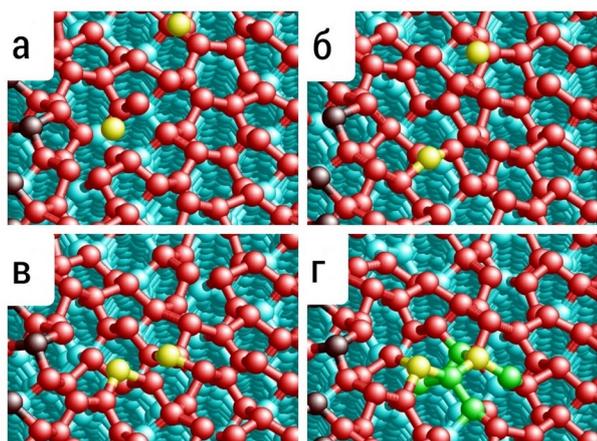


Рис. 5. Осаждение двух атомов Ge на стенку ямки с ориентацией (104) (общий вид, сценарий 2). Голубым цветом показаны атомы Si, красным — Ge. Жёлтым цветом отмечен осаждаемый атом, зеленым — атомы, участвующие в образовании H-образной конфигурации. Температура 800 К; а) 0 пс, б) 1 пс, в) 2 пс, г) 20 пс.

Наконец, мы осадили один атом Ge в случайную позицию и увеличили длительность моделируемого процесса до 600 пс. Результаты представлены на Рис. 6. Осаждаемый атом совершает два диффузионных прыжка (Рис. 6 а-в) с образованием нестабильной H-образной конфигурации (показана белыми линиями на Рис. 6 в). При этом он стимулирует диффузионный прыжок адатома (выделенного зеленым цветом на Рис. 6). В результате нестабильная H-образная конфигурация разрушается, но образуется стабильная на том месте, откуда ушел адатом (стабильная H-образная конфигурация показана белыми линиями на Рис. 6 г).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о статистической значимости элементарных процессов, связанных с образованием H-образных атомных конфигураций. Моделирование показано, как в терминах элементарных процессов воспроизводится морфология поверхности на стенках ямок при осаждении каждого нового атомного слоя Ge.

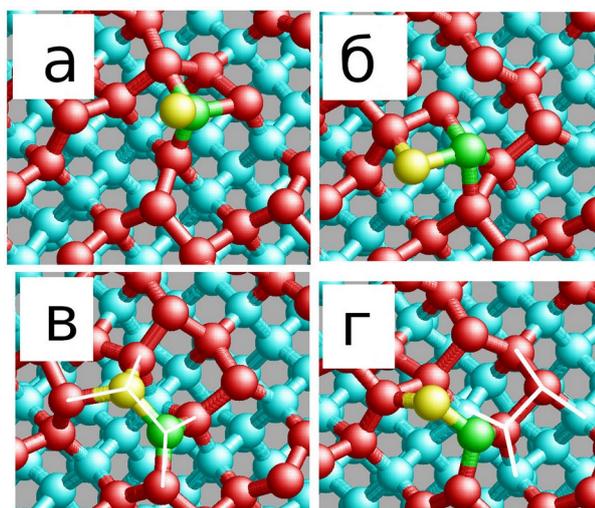


Рис. 6. Осаждение атома Ge в случайную позицию на стенку ямки с ориентацией (104) (вид сверху, сценарий 3). Голубым цветом показаны атомы Si, красным — Ge. Жёлтым цветом отмечен осаждаемый атом, зеленым — атомы, увлеченные в процесс поверхностной диффузии. Температура 800К; а) 0 пс, б) 228 пс, в) 432 пс, г) 600 пс.

Заключение

Методом МД проведено моделирование процессов димеризации на поверхности структурированных подложек Si. Показано, что димеризация приводит к формированию на стенках ямок стабильных H-образных атомных конфигураций. Обнаружено, что осаждение отдельных атомов на стенки ямок протекает по различным сценариям, но в большинстве случаев оно приводит к образованию новых H-образных конфигураций. На этом основании

делается вывод, что Н-образные конфигурации обуславливают микроскопический механизм, обеспечивающий эпитаксиальный характер роста псевдоморфного слоя Ge в ямках.

Список литературы

1. O. G. Schmidt and K. Eberl // IEEE Trans. Electron Devices, vol. **48**, pp. 1175-1179, 2001, DOI:10.1109/16.925244.
2. J. Stangl, V. Holy, and G. Bauer // Rev. Mod. Phys., v. **76**, № **725**, 165302-5, 2004, DOI: 10.1103/RevModPhys.76.725.
3. L. Tsybeskov and D. J. Lockwood // Proc. IEEE., v. **97**, 1284-1303, 2009, DOI: 10.1109/JPROC.2009.2020711.
4. Z. Zhong and G. Bauer // Appl. Phys. Lett., vol. **84**, pp. 1922-1924, 2004, DOI: 10.1063/1.1664014.
5. Z. Zhong, W. Schwinger, F. Schaffler, G. Bauer, G. Vastola, F. Montalenti, and L. Miglio. // Phys. Rev. Lett., v. **98**, 176102, 2007, DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.176102.
6. D. Frenkel and B. Smit // Academic Press, 2002, 638 pp.
7. Tersoff J. // Phys. Rev. B., V. **37**, № **12**, P. 6991, 1988, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6991.
8. M. Grydlik, G. Langer, Th. Fromherz, F. Schäffler and M. Brehm // Nanotechnology, v. **24**, p. 105601, 2013, DOI: 10.1063/1.492318805.