

Оствальдовское созревание наноструктур с квантовыми точками

© Р.Д. Венгреневич[†], Ю.В. Гудыма, С.В. Ярема

Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 17 января 2001 г. Принята к печати 26 апреля 2001 г.)

Предложена схема формирования квантовых точек в процессе оствальдовского созревания трехмерных островков, полученных путем гетероэпитаксии в режиме Странского–Крастанова. Показано, что в условиях дислокационного роста, с последующим отрывом дислокаций от основания островков, функция распределения по размерам становится более узкой с заметным уменьшением дисперсии. Анализируются возможные причины затухания оствальдовского созревания островков.

Квантовые точки (КТ) представляют собой гетероструктуры с пространственным ограничением носителей заряда по всем трем направлениям, что приводит к существенному превышению энергии между электронными уровнями над значениями тепловой энергии [1–3]. Это важнейшее свойство и широкие возможности управления энергетическим спектром за счет изменения геометрических размеров и формы КТ оказались решающими для их технического применения. Как ожидается уже в недалеком будущем, они могут быть использованы в квантово-точечных светоизлучающих диодах и лазерах. Однако широкому использованию КТ препятствуют трудности их получения.

Одним из наиболее распространенных методов получения КТ является метод гетероэпитаксиального роста в режиме Странского–Крастанова: первоначально реализуется послойный (двухмерный) рост материала на подложке с последующим образованием трехмерных островков на покрытой смачивающим слоем осажденного материала подложке [4–6]. Смена характера роста объясняется тем, что с ростом толщины слоя при наличии рассогласования постоянных решеток между осаждаемым материалом и подложкой возникает тенденция уменьшения упругой энергии путем образования наноструктур в виде изолированных островков (“созревание по Оствальду”). С другой стороны, при достижении критических толщин смачивающие слои могут пластически деформироваться с образованием матричных дислокаций, что также приводит к уменьшению энергии упругой деформации. Указанные пути релаксации упругих напряжений смачивающих слоев в термодинамическом подходе часто считаются взаимоисключающими, так как окончательно сформированные КТ представляют собой напряженные бездислокационные островки, когерентно сопряженные с подложкой. Реальная КТ является, по видимому, результатом сложного явления самоорганизации, включающего как равновесные, так и неравновесные кинетические процессы и их комбинацию [2].

По мере роста островков в них будет накапливаться упругая энергия из-за решеточного рассогласования между островком и смачивающим слоем. Поэтому дальнейшая релаксация упругих напряжений может происходить путем упругого взаимодействия деформационных полей островков с матричными дислокациями — их захватом

и закреплением у основания островков. Таким образом, достаточно медленный процесс созревания по Оствальду в условиях поверхностной диффузии сменяется более интенсивным ростом островков, лимитируемым дислокационной диффузией. Островки, укрупняющиеся по дислокационному механизму диффузии, опережают в своем росте островки, в которых еще не произошла релаксация упругих напряжений и которые все еще укрупняются путем поверхностной диффузии. Из-за разности в скоростях роста многие из островков, которые еще относились к разряду растущих, очень быстро перейдут в разряд растворяющихся, так как критический радиус r_k смещается в сторону более крупных островков, в которых произошла упругая релаксация. Это обстоятельство уменьшает разброс размеров частиц вокруг среднего радиуса, т.е. уменьшает дисперсию, а соответственно делает более узким распределение островков по размерам, что наблюдалось в эксперименте [7–9].

Образовавшиеся в процессе гетероэпитаксии наноструктуры не являются равновесными, и для их описания применяется кинетическое рассмотрение. Как неоднократно подчеркивалось [10–13], наиболее адекватным описанием поздних стадий роста островков является теория оствальдовского созревания. В рамках этой теории [14–15] определим функцию распределения островков по размерам. Для упрощения расчетов мы полагаем, что выделившиеся островки имеют дискообразную форму, в виде шайб постоянной высоты h с различными радиусами r . В стационарных условиях островки будут расти (или растворяться) за счет диффузионного подвода к ним вещества вдоль дислокаций, как дислокационных канавок, образующихся в результате выхода дислокаций на поверхность смачивающего слоя. При этом будем считать, что число дислокационных линий Z , оканчивающихся у основания каждого островка, постоянно и не изменяется со временем. Такой механизм роста (растворения) возможен, если поток вещества j к островку за счет дислокационной диффузии намного больше потока за счет поверхностной диффузии, т.е. выполняется неравенство

$$D_s^{(d)} Z d \left(\frac{dC}{dR} \right)_{R=r} \gg D_s 2\pi r \left(\frac{dC}{dR} \right)_{R=r}, \quad (1)$$

где $D_s^{(d)}$ — коэффициент диффузии вдоль дислокационных канавок, D_s — коэффициент поверхностной диф-

[†] E-mail: general@chdu.cv.ua

фузии, $(dC/dR)_{R=r}$ — градиент концентрации атомов осаждаемого материала на границе с островком, Z — число дислокаций, закрепленных у основания островка, d — диаметр дислокационной канавки ($d = 2\sqrt{2q/\pi}$, $b^2 \leq q \leq 60b^2$, где q — сечение дислокационной канавки, b — вектор Бюргера). Соотношение (1) накладывает ограничение на размеры островков, укрупняющихся путем рассматриваемого механизма. Из (1) следует, что

$$r \ll \frac{Zd}{2\pi} \frac{D_s^{(d)}}{D_s}. \quad (2)$$

Скорость роста отдельного островка найдем из условия

$$\frac{d}{dt} (\pi r^2 h) = j v_m, \quad (3)$$

где поток вещества j задается левой частью неравенства (1), а v_m — объем адатома. Следуя [16], находим

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A}{r^2} \left(\frac{1}{r_k} - \frac{1}{r} \right), \quad (4)$$

где $A = \frac{ZC_\infty \sigma v_m^2 D_s^{(d)}}{kT h \ln(l)} \sqrt{\frac{2q}{\pi}}$, r_k — критический радиус, k — константа Больцмана, T — температура, σ — удельная поверхностная энергия, C_∞ — равновесная концентрация на границе с островком, l — так называемое "экранирующее расстояние" ($C(R) = \langle C \rangle|_{R=l}$, где $l = 2$ или $l = 3$). Концентрация адатомов на расстоянии R от центра островка $C(R) = \frac{\langle C \rangle - C'}{\ln(l)} \ln \frac{R}{r} + C'$, где $\langle C \rangle$ — средняя концентрация атомов на подложке, C' — концентрация вещества на поверхности островка.

Уравнение (4) позволяет определить максимальный размер островков r_g , до которого они могут дорасти в процессе дислокационного механизма роста. Для этого, согласно [7], должно выполняться условие

$$\left. \frac{d}{dr} \left(\frac{\dot{r}}{r} \right) \right|_{r=r_g} = 0, \quad (5)$$

из которого получаем

$$r_g = \frac{4}{3} r_k. \quad (6)$$

Здесь и далее принято обозначение $\dot{r} \equiv \frac{dr}{dt}$.

Интегрирование уравнения (4) при $r = r_g$, с учетом (6), позволяет определить временную зависимость для r_g и r_k

$$r_g = \left(\frac{4}{3} A \cdot t \right)^{1/4}, \quad (7)$$

$$r_k = \left(\left(\frac{3}{4} \right)^3 A \cdot t \right)^{1/4}. \quad (8)$$

Функцию распределения частиц по размерам представим в виде [17]

$$f(r, t) = \varphi(r_g) g(u), \quad (9)$$

где $g(u)$ — распределение островков по относительным размерам $u = \frac{r}{r_g}$. В (9) $\varphi(r_g)$ можно определить из закона сохранения массы M островкового конденсата

$$M = \kappa \int_0^{r_g} r^2 f(r, t) dr, \quad (10)$$

где $\kappa = \pi h \rho$, ρ — плотность вещества островков. Подставляя (9) в (10), получаем

$$\varphi(r_g) = \frac{Q}{r_g^3}, \quad (11)$$

где $Q = \frac{M}{\kappa \int_0^{r_g} u^2 g(u) du}$.

Для определения $g(u)$ воспользуемся уравнением непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial t} (f(r, t)) + \frac{\partial}{\partial r} (f(r, t) \cdot \dot{r}) = 0. \quad (12)$$

Если в (12) вместо $f(r, t)$ и \dot{r} подставить их значения и перейти от дифференцирования по r и t к дифференцированию по u , то в уравнении (12) разделяются переменные, и оно принимает вид

$$\frac{dg(u)}{g(u)} = - \frac{3\vartheta_g + 3\frac{\vartheta}{u^2} - \frac{1}{u^2} \frac{d\vartheta}{du}}{u\vartheta_g - \frac{\vartheta}{u^2}} du, \quad (13)$$

где учтено, что $\frac{dr_g}{dt} = \vartheta_g \frac{A}{r_g^3}$, $\frac{du}{dr} = \frac{1}{r_g}$, $\frac{du}{dr_g} = -\frac{u}{r_g}$, $\vartheta = \frac{\dot{r} \cdot r^3}{A} = \frac{4}{3}u - 1$, $\vartheta_g = \vartheta|_{u=1} = \frac{1}{3}$.

Интегрирование (13) дает

$$g(u) = \frac{u^3 \exp\left(-\frac{1}{3(1-u)}\right) \exp\left(-\frac{1}{9\sqrt{2}} \operatorname{arctg}\left(\frac{u+1}{\sqrt{2}}\right)\right)}{(1-u)^{25/9} (u^2 + 2u + 3)^{29/18}}. \quad (14)$$

Для сравнения на рис. 1 приведены распределения по размерам, рассчитанные для различных механизмов роста в процессе созревания по Оствальду. Кривая 1, $g_1(u) = u(1-u)^{-4} \exp\left(-\frac{2}{1-u}\right)$, соответствует росту островков, контролируемому граничной кинетикой [16]. Кривая 2, $g_2(u) = u^2(1-u)^{-28/9} (u+2)^{-17/9} \exp\left(-\frac{2/3}{1-u}\right)$, рассчитана в предположении поверхностной диффузии [16]. Кривая 3 соответствует распределению (14). Значения дисперсии $D = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2$ соответственно равны: $D_1 = 0.0254$, $D_2 = 0.0199$, $D_3 = 0.0127$. Таким образом, распределение (14) (кривая 3) является наиболее узким, с наименьшим значением дисперсии. Кривые 1, 2 соответствуют модифицированным для поверхности распределениям, полученным ранее, соответственно Вагнером [15] и Лифшицем–Слэзовым [14].

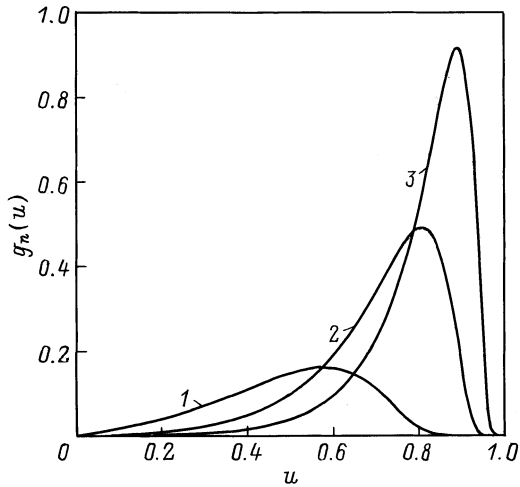


Рис. 1. Распределения по размерам, рассчитанные для различных механизмов роста в процессе созревания по Оствальду: 1 — погранично активированный механизм укрупнения островков, 2 — поверхностная диффузия, 3 — дислокационная диффузия.

По-видимому, созревание островков в условиях дислокационной диффузии, так же как и в условиях поверхностной диффузии, является скоротечным процессом, конечной стадией которого является образование квантовых точек, ограниченных плоскими гранями. Поэтому на рассматриваемой стадии остwaldовского созревания островков система все еще обладает значительным запасом упругой энергии. Ее дальнейшее уменьшение в процессе созревания происходит путем изменения периода кристаллической решетки в самом островке, сопровождающегося уменьшением решеточного рассогласования между островком и смачивающим слоем [13]. Решетка островка как бы подстраивается под решетку смачивающего слоя. В свою очередь уменьшение упругой энергии приводит к ослаблению связи между дислокациями и островком. Дислокации начинают отрываться от своих мест закрепления. Так как решеточная перестройка в островке происходит медленно, медленным будет на этом этапе и процесс упругой релаксации. Это означает, что не все дислокации оторвутся сразу. Их отрыв будет постепенным. Теперь уже нельзя считать число дислокаций Z , закрепленных около основания островка, постоянным. Полагая,

$$Z = \frac{Z_0 d}{2\pi r}, \quad (15)$$

скорость роста (растворения) отдельного островка в этом случае принимает вид

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A_1}{r^3} \left(\frac{1}{r_k} - \frac{1}{r} \right), \quad (16)$$

где $A_1 = \frac{Z_0 d C_\infty \sigma v_m^2 D_s^{(d)}}{2\pi k T h \cdot \ln(l)} \sqrt{\frac{2q}{\pi}}$, Z_0 — начальное число дислокаций, d — диаметр дислокационной канавки.

Повторяя предыдущие выкладки, из уравнения (16) получаем

$$r_g = \frac{5}{4} r_k, \quad (17)$$

$$r_g = \left(\frac{5}{4} A_1 \cdot t \right)^{1/5}, \quad (18)$$

$$r_k = \left(\left(\frac{4}{5} \right)^4 A_1 \cdot t \right)^{1/5}. \quad (19)$$

Функция распределения для этого случая принимает вид

$$g_4(u) = \frac{u^4 \exp\left(-\frac{0.2}{1-u}\right) \exp\left(-\frac{1}{8.6\sqrt{2}} \arctg(0.65u + 0.113)\right)}{(1-u)^\alpha (u+a)^\beta (u^2+bu+c)^\gamma}, \quad (20)$$

где $a \cong 1.65063$, $b \cong 0.34937$, $c \cong 2.42332$, $\alpha \cong 2.6$, $\beta \cong 1.46$, $\gamma \cong 1.47$.

На рис. 2 распределения (14) и (20) показаны графически. На вставке представлены отклонения размеров частиц от их среднего размера для различных механизмов роста, полагая, что они подчиняются распределению Гаусса $G(u)$ (значения среднего размера частиц и дисперсии соответственно равны: для кривой 1 — $\langle u_1 \rangle = 0.3692$, $D_1 = 0.0254$; 2 — $\langle u_2 \rangle = 0.711$, $D_2 = 0.0199$; 3 — $\langle u_3 \rangle = 0.8091$, $D_3 = 0.0127$; 4 — $\langle u_4 \rangle = 0.8644$, $D_4 = 0.0081$). Как видим, отрыв дислокаций от периметра островков в процессе релаксации упругих напряжений приводит к дальнейшему сужению распределения

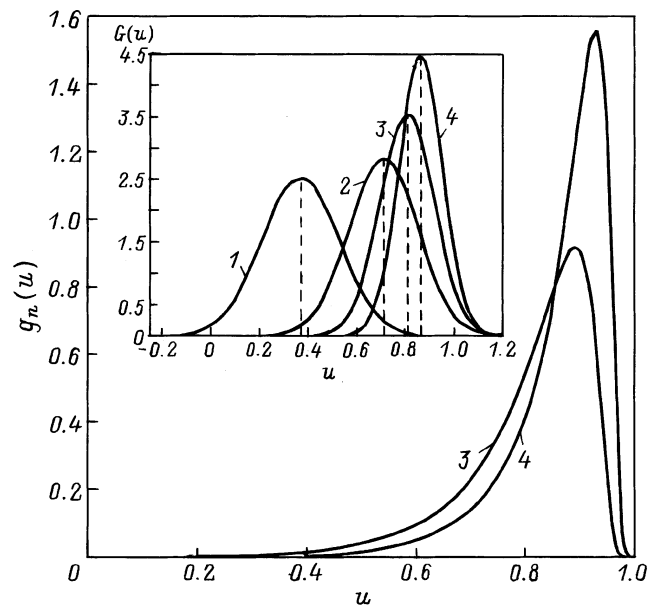


Рис. 2. Распределения по размерам: 3 — (14), 4 — (20). На вставке — отклонения размеров частиц от их среднего размера; кривые 1–4 соответствуют указанным четырем механизмам роста.

по размерам. Кроме того, при переходе к дислокационному механизму роста наиболее вероятный размер u' , соответствующий максимуму $g(u)$, возрастает, а вместе с ним увеличивается и наиболее вероятный размер частиц $r' = u'r_g$. Так, для $n = 1$ $u' = 0.57$, $r' = 0.57r_g$; для $n = 2$ $u' = 0.81$, $r' = 0.81r_g$; для $n = 3$ $u' = 0.89$, $r' = 0.89r_g$; для $n = 4$ $u' = 0.93$, $r' = 0.93r_g$. При этом с ростом u' возрастает $g(u')$, а это означает, что плотность островков наиболее вероятного размера увеличивается.

Такой механизм роста островков возможен при условии, что поток вещества к нему вдоль дислокаций с учетом (15) все еще значительно превышает аналогичный поток за счет поверхностной диффузии, т. е.

$$D_s^{(d)} = d \frac{Z_0 d}{2\pi r} \left(\frac{dC}{dR} \right)_{R=r} \gg D_s 2\pi r \left(\frac{dC}{dR} \right)_{R=r}, \quad (21)$$

откуда

$$r \ll \frac{d}{2\pi} \sqrt{Z_0 \frac{D_s^{(d)}}{D_s}}. \quad (22)$$

Если условие (22) нарушается, то необходимо в общем потоке вещества, кроме потока за счет дислокационной диффузии, учитывать также и составляющую за счет поверхностной диффузии.

Релаксация упругих напряжений на этой стадии заканчивается полным отрывом дислокаций от периметров островков и их последующим поглощением подложкой. В результате формируются когерентные бездислокационные, несколько напряженные островки, поскольку полное соответствие решетки островков и смачивающего слоя все еще отсутствует.

Однако еще до того, когда произойдет отрыв дислокаций, островки в процессе созревания начинают ограничиваться плоскими гранями. Параллельно с изменением периода решетки в островках, процесс их огранки сопровождается дополнительным понижением упругой энергии островкового конденсата на поверхности смачивающего слоя. К тому времени, когда произойдет полный отрыв дислокаций, все островки будут огранены плоскими гранями. Таким образом, квантовые точки — это когерентные, несколько напряженные бездислокационные островки, ограненные плоскими гранями. При этом следует ожидать, что по мере приобретения островками плоской огранки их скорость роста должна заметным образом уменьшаться, подобно тому, как это имеет место в металлических сплавах, упрочненных дисперсными частицами [18]. Если островки огранены квазиравновесными гранями и пересыщение адатомов меньше эффективного [19], необходимого для образования и присоединения к граням островков зародышей, то дисперсность такой системы должна быть устойчивой. Действительно, так как наблюдаемые экспериментально распределения по размерам часто имеют фиксированную плотность, то это означает, что на последней стадии созревания островки замедляют свою скорость роста, а их грани, которыми они ограничиваются, являются квазиравновесными.

Современные исследования показывают, что трехмерные островки могут иметь, и как правило имеют, форму более сложную, чем цилиндрическую [20,21]. Также известно, что напряжения в смачивающем слое сильно зависят от толщины подложки [22], а в КТ и от расстояния до границы раздела смачивающий слой–подложка [23]. Наша схема не учитывает перечисленные факторы и с этой точки зрения является качественной.

Список литературы

- [1] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures* (Chichester, 1998).
- [2] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32**, 385 (1998).
- [3] V.A. Shchukin, D. Bimberg. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1125 (1999).
- [4] Y.-W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1020 (1990).
- [5] P. Müller, R. Kern. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **8**, 229 (1997).
- [6] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. ФТП, **34**, 1281 (2000).
- [7] D. Leonard, K. Pond, P.M. Petroff. *Phys. Rev. B.*, **50**, 11687 (1994).
- [8] F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 984 (1998).
- [9] D.E. Jesson, G. Chen, K.M. Chen, S.J. Pennycook. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5156 (1998).
- [10] J.C. Kim, H. Rho, L.M. Smith, H.E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, J.L. Merz, J.K. Furdyna. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3399 (1998).
- [11] Q.K.K. Liu, N. Moll, M. Scheffler, E. Pehlke. *Phys. Rev. B*, **60**, 17008 (1999).
- [12] J.A. Floro, M.B. Sinclair, E. Chason, L.B. Freund, R.D. Twisten, R.Q. Hwang, G.A. Lucadamo. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 701 (2000).
- [13] L.G. Wang, P. Kratzer, N. Moll, M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **62**, 1897 (2000).
- [14] И.М. Лифшиц, В.В. Слёзов. ЖЭТФ, **35**, 479 (1958).
- [15] C. Wagner. *Zs. Electrochem.*, **65**, 581 (1961).
- [16] Р.Д. Венгреневич. УФЖ, **22**, 219 (1977).
- [17] R.D. Vengrenovitch. *Acta Metall.*, **30**, 1079 (1982).
- [18] В.И. Псарёв, Р.Д. Венгреневич. Изв. Вузов, Чер. металлургия, № 8, 16 (1966).
- [19] Б. Хонигман. *Рост и форма кристаллов* (М., ИЛ, 1961). [Пер. с нем.: *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen* ed. by Von B. Honigmann (Darmstadt, Steinkopff Verl., 1958)].
- [20] Th. Wiebach, M. Schmidbauer, M. Hanke, H. Raidt, R. Köhler, H. Wawra. *Phys. Rev. B*, **61**, 5571 (2000).
- [21] Y. Wakayama, G. Gerth, P. Werner, U. Gösele, L.V. Sokolov. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2328 (2000).
- [22] N.S. Chokshi, J.M. Millunckick. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2382 (2000).
- [23] I. Kegel, T.H. Metzger, P. Fratzi, J. Peisl, A. Lorke, J.M. Garcia, P.M. Petroff. *Europhys. Lett.*, **45**, 222 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

Ostwald's ripening of nanostructures with quantum dots

R.D. Vengrenovich, Yu.V. Gudyma, S.V. Yarema

Yu. Fed'kovich National University of Chernivtsi,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract The scenario of quantum dots that are shaping up during ripening (3D) islands obtained by heteroepitaxy in a Stranski–Krastanow mode, is offered. It is shown that throughout the growth of dislocations with their subsequent separation from the island bottom the size distribution function becomes narrower with noticeable diminishing the dispersion. The possible reasons for signal attenuation of Ostwald's ripening islands are analyzed.