

Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана

К.В. Малышев, Б.В. Стрелков, В.Д. Шашурин, Ю.А. Иванов, С.А. Мешков

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

«СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В
НАНОТЕХНОЛОГИИ РЭС»

Часть I
МОЛЕКУЛЯРНО ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ
НАНОСЛОЕВ, НАНОНИТЕЙ И НАНОЧАСТИЦ

Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана
2007

УДК 621.38 (075-8)
ББК 32.85

Настоящее издание методического пособия соответствует учебной программе курса «Специальные технологические методы в нанотехнологии».

Рассматриваются процессы изготовления наноструктур различных размерностей. В первой части рассмотрены методы выращивания 2D- наноструктур (нанослоев), 1D-наноструктур (нанонитей) и 0D- наноструктур (наночастиц) с помощью молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Для студентов 6-го курса.

Оглавление

1. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУР.....	5
1.1. МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА, МАССЫ, ЭНЕРГИИ В НАНОСТРУКТУРАХ.....	6
1.1.1. Перенос на больших и малых расстояниях.....	6
1.1.2. Промежуточная область субмикронных размеров....	7
1.1.3. Наноструктуры как открытые системы.	8
1.2. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОСЛОЕВ.	9
1.3. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОНИТЕЙ И НАНОЧАСТИЦ.	13
2. МОЛЕКУЛЯРНО – ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ (МЛЭ)	14
2.1. УСТРОЙСТВО УСТАНОВКИ И ПРИНЦИПЫ ДЕЙСТВИЯ	14
2.1.1. Рабочий объем.....	14
2.1.2. Эффузионные ячейки.....	16
2.1.3. Картины на экране ДБЭ	21
2.1.4. Подготовка подложки	22
2.2. КАЛИБРОВКА СКОРОСТИ РОСТА.....	24
2.2.1. Измерение потока ионизационной лампой.....	24
2.2.2. Колебания интенсивности на экране ДБЭ	25
2.3. ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ ПРИ РОСТЕ $Al_xGa_{1-x}As$	27
2.3.1. Избыточное давление As	28
2.3.2. Поверхностная подвижность Al и Ga	29
2.3.3. Опорная температура	32
2.4. ДЕЛЬТА – ЛЕГИРОВАНИЕ.....	32
2.4.1. Сегрегация легирующей примеси.....	33
2.4.2. Сублимационная МЛЭ	34
2.4.3. Легирование Si эрбием Er	34
2.4.4. Легирование $AlGaAs$ железом Fe	35
3. МЛЭ –РОСТ НАНОСТРУКТУР.....	36
3.1. 2D- НАНОСТРУКТУРЫ (НАНОСЛОИ)	36
3.1.1. Плазменная активация.....	36
3.1.2. GaN -нанослои	36
3.1.3. AlN -нанослои	37
3.1.4. $InGaAsN$ -нанослои.....	38
3.1.5. $HgCdTe$ -нанослои	39
3.1.6. $ZnMgSe$ -нанослои	40
3.2. 1D- НАНОСТРУКТУРЫ (НАНОНИТИ).....	40

3.2.1.	<i>GaAs –нанонити с Au-катализатором.....</i>	<i>40</i>
3.2.2.	<i>GaAs –нанонити на Si-подложке</i>	<i>43</i>
3.2.3.	<i>ZnTe–нанонити на GaAs -подложке</i>	<i>43</i>
3.3.	0D- НАНОСТРУКТУРЫ (НАНОЧАСТИЦЫ)	45
3.3.1.	<i>Ge -наночастицы</i>	<i>45</i>
3.3.2.	<i>InAs -наночастицы.....</i>	<i>46</i>

1. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУР

Выбор метода изготовления наноструктур определяется требуемой точностью воспроизведения заданного химического состава и толщин слоев. Из опыта известно, что в обычном высоком вакууме 10^{-6} Торр атомарно чистая поверхность покрывается монослоем из адсорбированных молекул за несколько секунд. Поэтому для контроля процесса нанесения на уровне монослоев необходимы 1) сверхвысокий вакуум, то есть остаточное давление порядка 10^{-10} Торр, 2) особо тщательная очистка подложек от окисных пленок, 3) особо чистые исходные материалы, 4) «измельчение» частиц в осаждаемом пучке до размера отдельных молекул, 5) контроль за атомной структурой растущих наноструктур в реальном режиме времени. Только метод молекулярно – лучевой эпитаксии (МЛЭ) (в сочетании с новыми добавками типа плазменной активации) удовлетворяет всем этим требованиям. Поэтому, несмотря на дороговизну, он широко применяется при изготовлении экспериментальных образцов наноструктур.

Методы изготовления наноструктур можно разделить на следующие виды по величине размерности получаемых наноструктур: 1) Двумерные наноструктуры (2D-наноструктуры, буква D - от слова dimension - размерность), то есть нанослои – слои нанометровой толщины и многослойные «пироги» из таких нанослоев. 2) Одномерные наноструктуры (1D-наноструктуры), то есть нанонити – нити нанометровой толщины. 3) Нульмерные наноструктуры (0D-наноструктуры), то есть наночастицы - частицы нанометрового диаметра.

Общими недостатками всех методов являются отсутствие а) средств контроля монослоев в ходе процесса (кроме МЛЭ), б) математических моделей процессов роста наноструктур (кроме основных черт роста нанослоев и нанонитей по механизму пар-жидкость-кристалл).

1.1. Механизмы переноса заряда, массы, энергии в наноструктурах

Механизмы переноса можно разделить на 3 вида в зависимости от характерных размеров областей (рис.1), в которых происходит перенос. 1) Перенос на расстояниях больших 1 мкм. Здесь явления описываются классической механикой и электродинамикой сплошных сред. 2) Перенос на расстояниях меньших 10 нм описывается «чистой» квантовой механикой. 3) В промежуточной области субмикронных размеров между 10 нм и 1 мкм перенос не сводится к «наложению» классических и квантовых механизмов, а имеет свои уникальные особенности.



Рис. 1

1.1.1. Перенос на больших и малых расстояниях

На расстояниях больших 1 мкм явления описываются классической механикой и электродинамикой сплошных сред. Механизмы переноса – дрейф и диффузия макроскопических распределений плотностей заряда, массы и энергии. Масштаб длины 1 мкм задается а) дебаевской длиной экранирования электромагнитного поля, б) характерным размером дислокации.

На расстояниях меньших 10 нм явления описываются «чистой» квантовой механикой. Механизмы переноса – интерференция и дифракция волновых функций. Характерная особенность – комплексность этих функций, иначе соответствующие потоки будут нулевыми. Масштаб длины

порядка 10 нм задается дебройлевской длиной волны электрона проводимости с характерной энергией 0,1 эВ в зоне проводимости полупроводника.

1.1.2. Промежуточная область субмикронных размеров

В области между 10 нм и 1 мкм перенос не сводится к «наложению» классических и квантовых механизмов, а имеет свои уникальные особенности: 1) Поверхностные эффекты. Они связаны с тем, что число $N_{\text{пов}}$ атомов на поверхности области становится примерно равным числу $N_{\text{объем}}$ атомов внутри области. 2) Самоорганизация. Это возникновение упорядоченных структур из-за конкуренции нелинейных и диссипативных свойств. 3) Иерархичность и фрактальность (самоподобие). Это упорядоченность в древовидные структуры, вложенные друг в друга, как матрешка в матрешке. На каждом уровне (ранге) иерархии (на каждой ветви дерева) протекают похожие процессы, но с характерными величинами, отличающимися на постоянный коэффициент.

Механизмы переноса в этой субмикронной области имеют особенности: 1) Баллистический (то есть без столкновений) пролет носителей: электронов, ионов, фононов и т.д. 2) Группы атомов (кластеры) участвуют в броуновском движении, особенно при температурах выше 100 С, характерных для многих технологических процессов. 3) В иерархических структурах возможно лавинообразное движение по рангам иерархии, приводящее к макроскопическим результатам - фазовым переходам.

Масштаб длины порядка 100 нм задается длинами свободного пробега а) фонона, б) электрона с характерной для электроники эффективной массой в 0,1 от массы свободного электрона и с энергией 0,1 эВ относительно уровня Ферми.

Итак, перенос в наноструктурах описывается 1) наложением классических «микрометровых» явлений и

квантовых «нанометровых» явлений, и 2) специфическими «субмикронными» явлениями.

1.1.3. Наноструктуры как открытые системы.

Через наноструктуры все время протекают потоки вещества (частиц), энергии (тепла), и энтропии (информации), то есть наноструктуры относятся к открытым системам. В результате действия этих потоков начальное однородное распределение $P(X)$ какой-либо величины X со временем может перейти в конечное неоднородное распределение (рис.2) – устойчивое или метастабильное состояние.

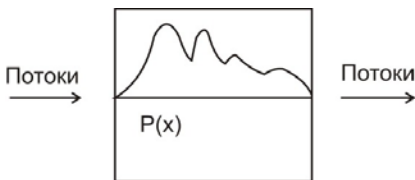


Рис. 2

Для радиоэлектронных устройств есть специфические требования: 1) Повышение быстродействия (или тактовой частоты). Для этого разрабатывают структуры кремний на изоляторе (КНИ). 2) Понижение энергопотребления. Для этого разрабатывают а) наноэлектромеханические системы (НЭМС), б) устройства на спиновых волнах, в) одноэлектронные устройства. 2) Повышение функциональности устройств. Для этого комбинируют в одном устройстве оптические, тепловые, механические явления, например, в НЭМС. 3) Решение проблемы скейлинга. При сохранении нынешних принципов интеграции элементов при достижении тактовых частот порядка 100 ГГц непреодолимым препятствием для интегральных схем (ИС) станет RC-задержка порядка 10 пс в проводнике длиной около 1 см, соединяющем с периферией внутренний элемент ИС (например, полевой транзистор).

Радикальным способом решения этих проблем является переход к новым принципам построения ИС – клеточному автомату, где соединяются только соседние элементы. Но нет технологии изготовления таких наноэлектронных интегральных схем (НИС). Для этого перспективны процессы

самоорганизации (самосборки) наноструктур. Примером таких процессов является реконструкция поверхности полупроводников.

1.2. Методы изготовления нанослоев.

При нанометровой толщине слоев процентная точность воспроизведения заданной толщины означает требование к отсутствию капель в пучке частиц, идущих к подложке. Весь пучок должен состоять из отдельных атомов или молекул элементов, входящих в состав наносимого слоя (рис.3). К основным методам изготовления нанослоев относятся:

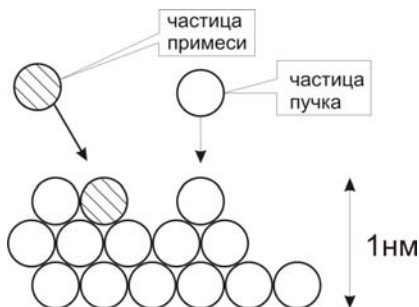


Рис. 3

1) Термическое и электронно – лучевое испарение (рис.4). Материал вылетает с поверхности расплава в высоком вакууме и осаждается на подложке. Преимущества – простота и широкая распространенность. Недостаток – крупные капли размером около 1 мкм, требующие дальнейшего измельчения (например, отжига при температуре около температуры плавления).

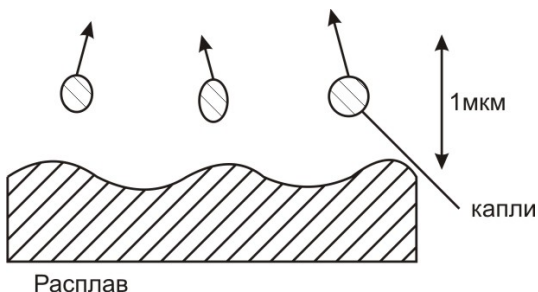


Рис. 4

2) Химическая газофазная эпитаксия (химическое осаждение из паровой фазы) (рис.5). Газообразные реагенты

поступают в зону реакции около подложки в потоке газа-носителя, термически разлагаются (пиролиз), вступают в реакцию и образуют пленку на поверхности подложки. Преимущества – удобство для выпуска в промышленных масштабах.

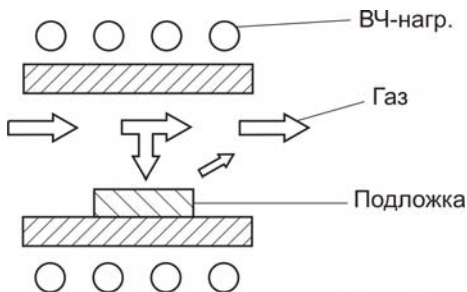


Рис. 5

3) Лазерная эпитаксия (рис.6). Луч мощного импульсного лазера сканирует поверхность мишени и образует локальную зону расплава. Из этой зоны со сверхзвуковой скоростью вылетают частицы, диффундируют до поверхности подложки и образуют растущую пленку. Преимущества – удобство и быстрота регулировки состава с помощью «наборных» твердых вращающихся мишеней.

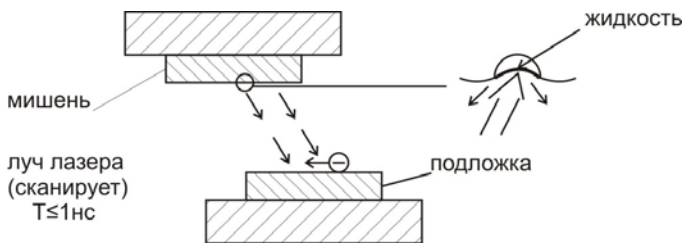


Рис. 6

4) Жидкофазная эпитаксия (рис.7). «Холодная» подложка погружается в расплав. Температура в окрестности ее поверхности оказывается ниже температуры растворимости вещества пленки, и оно осаждается на подложку. Этот процесс аналогичен росту кристаллов в пересыщенном растворе.

Преимущества – простота и широкая распространенность. Недостаток – размытые границы

нанометровых слоев из-за 1) медленного механического перемещения подложки при смене расплавов и 2) пар около поверхности расплава садится на подложку, когда она еще (уже) не касается расплава.

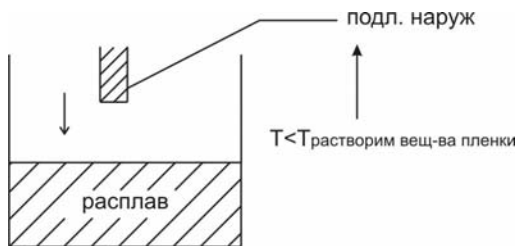


Рис. 7

5) Ионно-плазменные методы, включая магнетронное напыление (физическая газоплазменная эпитаксия) (рис.8). В тлеющем разряде ионы инертного газа ускоряются в электрическом поле мишени и выбивают из нее частицы. Частицы летят к подложке и образуют на ней растущую пленку.

Преимущества – простота и широкая распространенность.

Недостаток – трудно снизить содержание неконтролируемых примесей из-за отсутствия сверхвысокого вакуума.

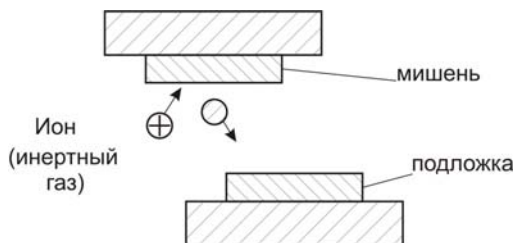


Рис. 8

6) Плазмохимическое осаждение (рис.9). В тлеющем разряде ионы инертного газа ударяют в молекулы органических соединений (например, углеводородов) и разлагают их около подложки. Часть получающихся фрагментов образует растущую на подложке пленку, а часть уносится системой откачки.

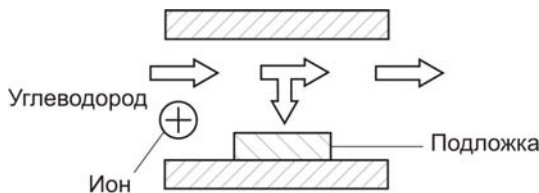


Рис. 9

7) Молекулярно – лучевая эпитаксия (рис.10). В сверхвысоком вакууме из отверстия эффузионной ячейки с расплавом вылетает молекулярный пучок и образует на поверхности подложки растущую пленку. Рост монослоев

контролируется по картине на сцинтилляционном экране дифракции быстрых электронов (ДБЭ). На экране ДБЭ видны отражения от пучка электронов, вылетающего из

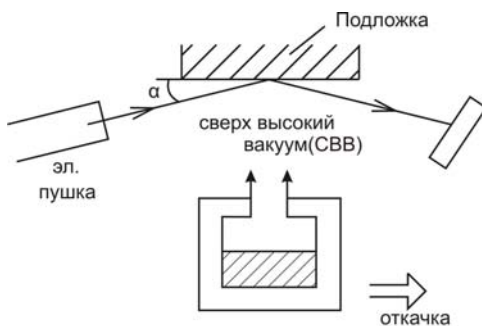


Рис. 10

электронной пушки и падающего на поверхность подложки почти по касательной (угол порядка 1 град). Картина на экране ДБЭ является уникальным преимуществом МЛЭ. Недостаток – дороговизна, вытекающая из сверхвысокого вакуума.

8) Молекулярно – лучевая эпитаксия с плазменной стимуляцией (рис.11). Источник плазмы (слабоионизованный газ, например азот из тлеющего разряда) сообщает частицам молекулярного пучка из эффузионных ячеек энергию, необходимую для преодоления активационного барьера химических реакций. Активированные частицы из молекулярных пучков вступают в реакцию на поверхности

подложки и образуют на ней растущую пленку. В последние годы кроме эффузионных ячеек в рабочем объеме МЛЭ применяются другие источники – газообразные (как в газофазной эпитаксии), твердые сублимационные или расплавы в тиглях (как в термических методах) и т.д. Такая комбинированная МЛЭ называется химической лучевой эпитаксией (ХЛЭ).

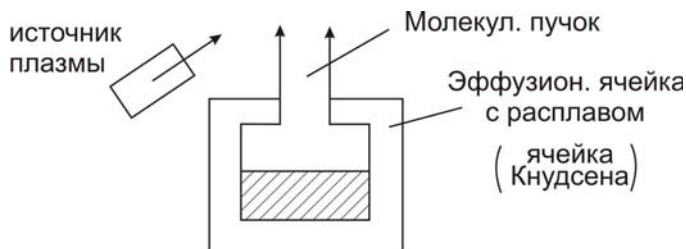


Рис. 11

1.3. Методы изготовления нанонитей и наночастиц.

Для «вырезания» нанонитей и наночастиц из нанослоев применяются электронно-лучевая, ионная, рентгеновская литографии. Недостатком электронно-лучевой и ионной литографий является высокая (десятки кэВ) энергия частиц, падающих на подложку при создании рисунка. Этой энергии достаточно для выбивания вторичных частиц в подложке. В результате нарушается кристаллическая структура в области порядка 1 мкм, то есть много больше, чем искомая наноструктура. Недостатком ионной и рентгеновской литографий является трудность получения высокой интенсивности пучка и его фокусировки.

Для модификации свойств подложки в области нанометрового размера применяются зондовые методы (рис.12).

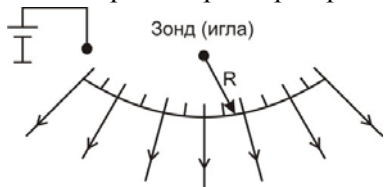


Рис. 12

Для них характерны 1) высокая напряженность E электрического поля около острия зонда (иглы) и 2) высокая поверхностная плотность тока J между иглой и подложкой. Поле E связано с радиусом R закругления острия

и напряжением U на игле формулой (Ф1.1).

Она верна для атомарно-чистой поверхности иглы,

$$E = \frac{U}{R} \quad (1.1)$$

которая получается только после длительной обработки в сверхвысоком вакууме. При напряжении $U = 10$ В и радиусе $R = 10$ нм напряженность $E = 10^7$ В/см.

Плотность тока $J = I/S$ между иглой и подложкой достигает больших (порядка 10^4 А/см²) значений, несмотря на малую (порядка 1 нА) характерную величину туннельного тока I . Это связано с малой (порядка 10 нм²) площадью S сечения, по которому протекает 90% этого тока.

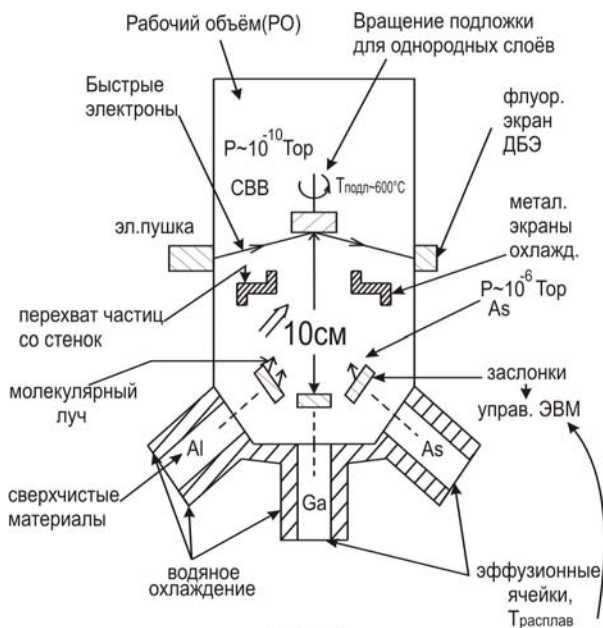
2. МОЛЕКУЛЯРНО – ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ (МЛЭ)

2.1. Устройство установки и принципы действия

2.1.1. Рабочий объем

Рабочий объем (РО) делается из нержавеющей стали (рис.13). Для создания сверхвысокого вакуума ($P = 10^{-10}$ Торр) РО обезгаживается многочасовым прогревом до температур около 300 - 400 С. Обезгаживать при больших температурах нельзя, т.к. около 500 С начинается интенсивная диффузия углерода из нержавеющей стали. Это резко облегчает диффузию

газов внутри стали, и она перестает обеспечивать сверхвысокий вакуум. Для прогрева стенки РО окружены резистивными нагревателями, покрытыми сверху асбестовым теплоизолятором и алюминиевыми защитными кожухами.



Для получения слоев высокой чистоты важно, чтобы источники содержали как можно меньше посторонних примесей. Для этого в тигли источников помещают только сверхчистые материалы. Для перехвата частиц, испаряющихся со стенок, внутри РО стоят металлические экраны, охлаждаемые жидким азотом.

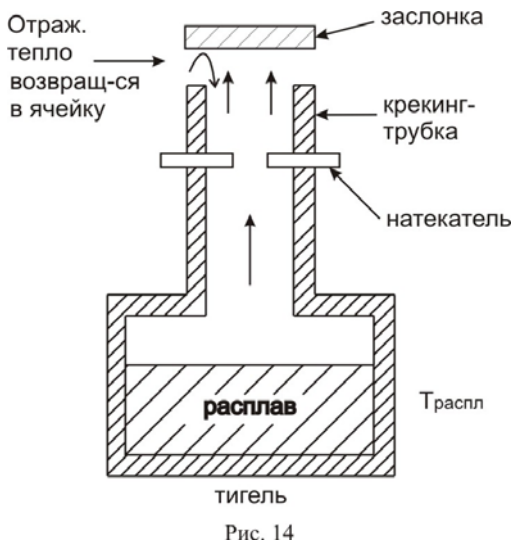
Материал (например, галлий Ga) в форме молекулярного пучка (луча) из эффузионных ячеек наносится на подогреваемую (примерно до 600 С) вращаемую (для однородности роста слоев) кристаллическую подложку. Этот пучок обычно получается с помощью теплового испарения из

источника, содержащего наносимый материал в виде одного химического элемента (например, чистого Ga). Но применяются и источники с металлоорганикой (МОМЛЭ), источники с газообразными гидридами (МЛЭ с газообразными источниками) или некоторой комбинацией таких источников (химическая лучевая эпитаксия – ХЛЭ).

Для образования атомно резких границ между соседними слоями с разным составом важно, чтобы скорость роста слоя равнялась нескольким ангстремам в секунду. Тогда прерывание роста слоя за долю секунды можно обеспечить поворотом механической заслонки, управляемой от компьютера. Расстояние от источника до подложки составляет примерно 10 см в лабораторных установках МЛЭ с малым размером подложек. В промышленных установках это расстояние больше, так как там подложки больше и требуется большая степень однородности слоя вдоль их поверхности.

2.1.2. Эффузионные ячейки

Источники молекулярных пучков (эффузионные ячейки) нагреваются независимо, пока не будет достигнута требуемая величина выходящего из них потока осаждаемого материала. Изменение температуры эффузионной ячейки на полградуса приводит к изменению потока примерно на один процент. Чтобы контролировать толщину с точностью около 1% для



управления температурой ячеек применяются высокостабильные устройства с обратной связью, состоящие из вольфрамо – рениевых термопар и контроллеров пропорционального, интегрального и дифференциального типов. Для предотвращения взаимного теплового влияния соседние ячейки разделены охлаждаемыми экранами.

Пока заслонка перед ячейкой закрыта, часть излучаемого тепла отражается от нее и возвращается обратно в ячейку (рис.14). Поэтому открывание заслонки вызывает падение температуры ячейки, которое приводит к уменьшению потока вещества из нее на несколько процентов с характерной постоянной времени восстановления равновесия в несколько минут. Этот переходной процесс зависит от таких деталей конструкции как тип заслонки и ее местонахождение, устройство нагревательного элемента и расположение термопары контроллера.

Рассмотрим модель Кнудсена эффузионной ячейки. В замкнутом объеме с чистым материалом в твердой или жидкой форме, нагретым до температуры T , устанавливается термодинамическое

равновесие между этим материалом и паром вокруг него (рис.15). Это равновесие описывается уравнением Менделеева – Клапейрона (Формула 2.1), связывающего давление пара P с температурой T .

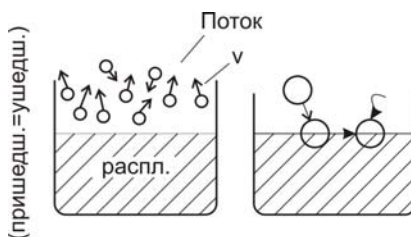


Рис. 15

$$P(T) = P_{\max} \exp\left(-\frac{H}{K_B T}\right) \quad (2.1)$$

Здесь H – энтальпия испарения материала, K_B – постоянная Больцмана и $P_{\max}$ – максимальное теоретическое давление, соответствующее бесконечно большой температуре T . Далее предполагается, что при малых давлениях P поток частиц,

испаряющихся с поверхности, можно считать независимым от потока частиц, возвращающихся из пара на поверхность. Максимальный поток $S_{\max}$ частиц массой M , испаряющихся с поверхности при температуре T , можно оценить через среднюю тепловую скорость $V=(2\pi MK_B T)^{1/2}$ и давление P по формуле (Ф2.2).

$$S_{\max} = \frac{P}{V} = \frac{P}{\sqrt{2\pi MK_B T}} \quad (2.2)$$

При этом предполагается, что каждая частица, достигшая поверхности, остается на ней, и для компенсации осевших частиц такой же поток должен уходить с поверхности в пар. Если же коэффициент прилипания K частиц к поверхности меньше единицы, то часть из них отражается и возвращается в пар. Поэтому уходящий с поверхности поток S отличается от потока $S_{\max}$ на коэффициент прилипания K (Ф2.3).

$$S = KS_{\max} \quad (2.3)$$

Этот коэффициент прилипания K зависит от многих микроскопических параметров поверхности и налетающих частиц, что делает непредсказуемым поток в такой конфигурации с открытой границей раздела между конденсированной и газовой фазами.

Чтобы избежать этой неопределенности, для источника применяют конструкцию ячейки Кнудсена (рис.16). Здесь излучающая поверхность расплава окружена экраном с маленьким отверстием, которое и является источником испаряемых частиц.

Это отверстие в экране должно быть меньше длины свободного пробега частиц при заданном давлении и толщина

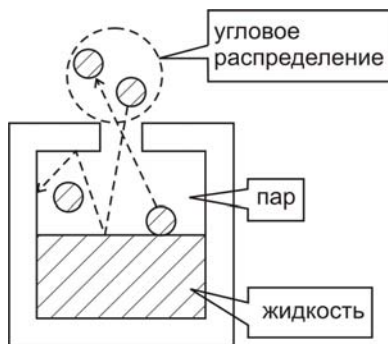


Рис. 16

стенок отверстия должна быть как можно меньше. При этих условиях влетающие в отверстие частицы не смогут вылететь обратно, то есть эффективный коэффициент прилипания такого источника равен единице независимо от типа материала и температуры.

В результате число вылетающих частиц в единицу времени для любого материала пропорционально площади A отверстия ячейки и равно AS_{max} , а угловое распределение вылетающих частиц

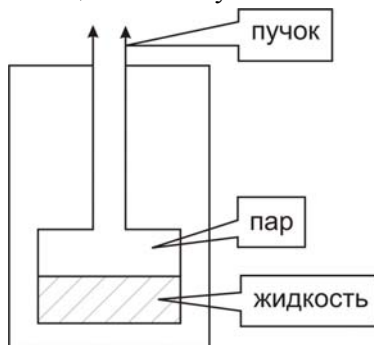


Рис. 17

пропорционально косинусу угла между направлением вылета и направлением нормали к площади отверстия ячейки. Отклонения от этого косинусного распределения становятся заметными при утолщении стенок ячейки до величины, сравнимой с диаметром выходного отверстия. При дальнейшем увеличении толщины выходной пучок становится все более параллельным (рис.17).

МЛЭ система для нанесения AlGaAs слоев содержит ячейки с мышьяком As, галлием Ga, алюминием Al, бериллием Be (для p – легирования) и кремнием Si (для n – легирования). Больше всего расходуется As, поэтому этот источник самый массивный и при его разогреве требуется несколько часов для выхода на стабильную рабочую температуру. Для управления его потоком на выходе тигля со слитком As стоит натекатель, а за ним – нагреваемая трубка для разложения вылетающих молекулярных фрагментов As_4 на пару мелких As_2 (крекинг - трубка).

Разложение As_4 на $2As_2$ в крекинг трубке 1) уменьшает расход As, так как молекулы As_2 более эффективно встраиваются в GaAs подложку, 2) улучшает кристаллическую

структуру растущего слоя GaAs благодаря более простому механизму встраивания As_2 в подложку.

Для нахождения оптимальной температуры нагрева крекинг - трубки с помощью масс – спектрометра измеряется содержание As_2 и As_3 (As_4 слишком тяжел для регистрации масс – спектрометром). По мере нагрева крекинг – трубки отношение As_2/As_3 возрастает примерно до десяти при температуре около 800 С, а затем перестает расти (рис.18). Это и есть оптимальная температура, так как дальнейший нагрев приводит только к росту ненужных примесей из нити нагревателя крекинг – трубки.

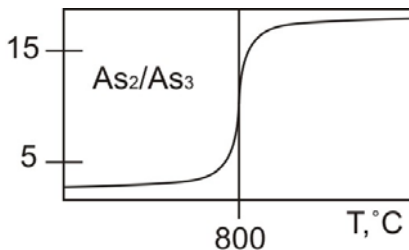


Рис. 18

Чтобы избавиться от этих примесей, нагревательный элемент окружают оболочкой из пиролитического нитрида бора, известного своей химической стабильностью до 1400° С. По этой же причине заслонки делают из молибдена или тантала.

Наличие примесей проверяется по спектру люминесценции из AlGaAs тестовых структур с квантовыми ямами. Примесные уровни конкурируют с резонансными уровнями в слое потенциальной ямы, уширяют и понижают спектральные линии фотолюминесценции вплоть до их исчезновения (рис.19).

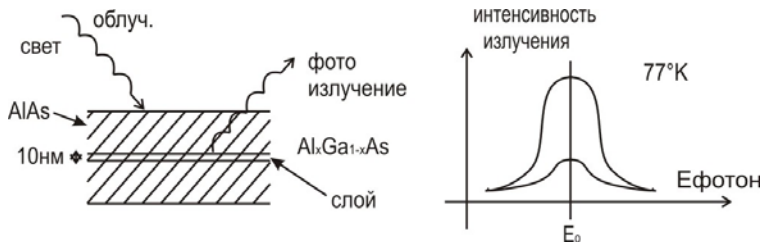


Рис. 19

2.1.3. Картины на экране ДБЭ

Для слежения за ходом нанесения слоев применяется дифракция быстрых электронов (ДБЭ) при их отражении от поверхности растущего слоя (отражательная дифракция высокоэнергичных электронов или RHEED в английской транскрипции) (рис.20). С ее помощью калибруют скорости роста слоев и температуру подложки, наблюдают удаление оксидов с поверхности подложки, определяют вид упорядочения поверхностных атомов и подходящее избыточное давление As, обеспечивают обратную связь для управления источником в зависимости от состояния поверхности растущего слоя и получают информацию о кинетике роста слоя.

Электронная пушка ДБЭ эмитирует электроны с энергией около 10 КэВ, которые падают на поверхность под скользящим углом около 1 градуса, отражаются от нее, падают на экран с фосфорным покрытием и образуют здесь дифракционный узор из светящихся пятен, наложенный на картину полного отражения пучка от поверхности подложки и на яркое пятно от электронов первичного пучка, совсем миновавших подложку. Изображение с экрана далее записывается на видеокамеру для записи всей картины или для слежения за изменением во времени интенсивности свечения одного из дифракционных пятен.

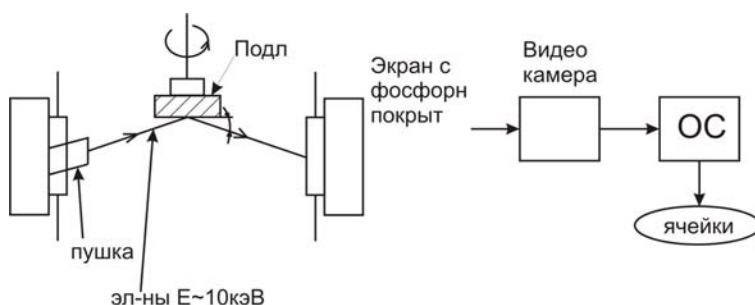


Рис. 20

Из вида дифракционной картины ДБЭ делают качественные выводы о состоянии поверхности. Если поверхность монокристаллическая и гладкая, то картина состоит из полос, перпендикулярных поверхности подложки (рис.21). При нарушении гладкости поверхности эти полосы разбиваются на отдельные пятна и тускнеют. Аморфная поверхность, например, слой окисла, дает туманное размытие вместо дифракционной картины. Поликристаллическая поверхность

дает дифракционную картину, состоящую из колец, окружающих пятно первичного пучка. При выращивании AlGaAs

наноструктур надо следить, чтобы

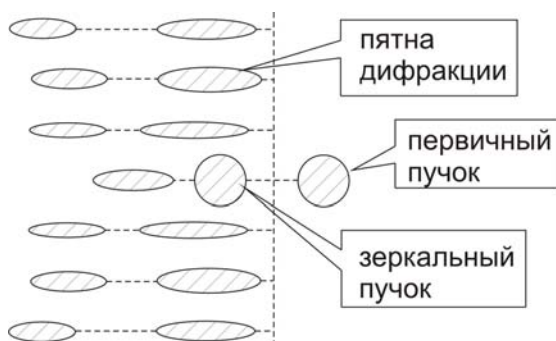


Рис. 21

дифракционная картина всегда имела вид полос, или, как еще говорят, стержней или тяжей.

Кроме качественных выводов о состоянии поверхности дифракционная картина содержит и количественные данные об изменении параметра кристаллической решетки в ходе роста слоев. Например, таким способом было измерено 4% рассогласование параметров решеток Ge и Si при эпитаксиальном росте напряженных сплошных и островковых пленок $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложках Si (100).

2.1.4. Подготовка подложки

Для эпитаксиального роста нужна атомарно высокая чистота исходной GaAs подложки, так как атомы примеси из атмосферы или другого источника легко соединяются с подложкой и либо создают дефекты кристаллической

структуры, либо ухудшают оптические и электрические свойства растущего эпитаксиального слоя. Для контроля чистоты подложки применяется электронная Оже – спектроскопия. Сейчас производители GaAs подложек поставляют чистые подложки, готовые к эпитаксиальному росту и защищенные слоем окисла, выращенного в тщательно контролируемой окислительной атмосфере. Этот защитный окисный слой удаляется с подложки внутри рабочего объема перед самым началом процесса МЛЭ.

Подложка разрезается на части нужного размера, которые прикрепляются индиевыми прокладками к молибденовым блокам. Чтобы при этом на поверхности подложки не появилось много пыли (частичек подложки от процедуры резки), нужна особая осторожность. Закрепленные подложки помещаются в загрузочный шлюз установки МЛЭ и нагреваются несколько часов для их обезгаживания перед их перемещением далее в буферный объем установки. Здесь они опять обезгаживаются нагревом при 450 С перед тем как оказаться в рабочем объеме, где будет происходить эпитаксиальный рост.

Когда подложка только загружена в рабочий объем и повернута навстречу источникам, экран ДБЭ показывает туманное размытие вместо дифракционной картины, что говорит об аморфном состоянии защитного окисла на поверхности подложки. Для удаления этого оксидного слоя подложки нагреваются в условиях избыточного давления As до тех пор, пока на экране ДБЭ не появится дифракционная картина монокристаллической подложки. Температура подложки контролируется термопарой, прижимаемой пружиной к молибденовому основанию подложки.

Температура, при которой подложка становится чистой, зависит от вида оксидного слоя, от скорости роста температуры и отличается для соседних подложек примерно на 20⁰ С, а иногда испытывает отклонения на 40⁰ С от типичного значения 600⁰ С. Эти отклонения вызваны не различием прижимов термопар к

подложкодержателям, а природой удаляемого сорбированного слоя. Кроме термопары для контроля температуры подложки применяется также оптический пирометр, направляемый на поверхность подложки через противоположное окно. После появления кристаллической дифракционной картины на экране ДБЭ, говорящей об удалении окисного слоя, подложка нагревается еще на 50° С и выдерживается около 10 минут для удаления остатков окисла.

2.2. Калибровка скорости роста

Чтобы между слоями сохранялось соответствие кристаллических решеток, важно точно контролировать скорости роста монокристаллических слоев. Для калибровки этих скоростей роста применяются несколько способов:

1. Измерение потока из источника по эффективному давлению в пучке с помощью ионизационной лампы, применяемой также для измерения давления в рабочем объеме в окрестности подложки.

2. Измерение скорости роста с помощью счета монослоев по колебаниям интенсивности на экране ДБЭ пятна зеркального отражения пучка от поверхности подложки.

2.2.1. Измерение потока ионизационной лампой

Измерение потока из источника по эффективному давлению в пучке можно проводить с помощью ионизационной лампы, применяемой также для измерения давления в рабочем объеме в окрестности подложки (рис.22). Когда эту лампу разворачивают навстречу пучку из источника, то ее показания зависят от взаимного расположения деталей конструкции и от способности к ионизации частиц в пучке. Для данной установки МЛЭ и данного источника эти показания пропорциональны потоку частиц из источника на поверхность подложки и, следовательно, пропорциональны скорости роста.

В отличие от других способов измерения скорости роста этот способ не требует наличия самого слоя на поверхности подложки и применяется для только что установленных новых эффузионных ячеек. Характерное значение давления, показываемое этой лампой, равно 10^{-7} Торр для роста Ga слоя со скоростью 1 мкм/час. Недостатком ионизационной лампы является то, что при измерении потока частиц ее ионизационный элемент покрывается слоем из этих частиц и быстро теряет чувствительность.

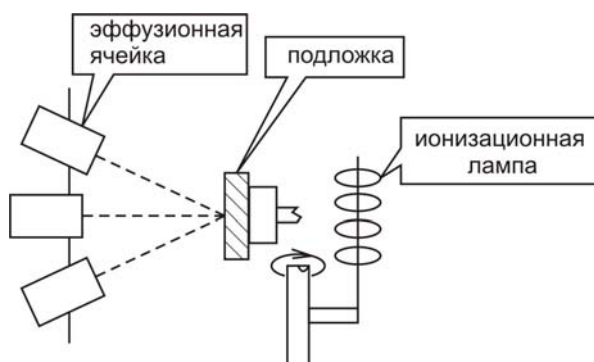


Рис. 22

2.2.2. Колебания интенсивности на экране ДБЭ

Измерение скорости роста проводится также с помощью счета монослоев по колебаниям интенсивности на экране ДБЭ пятна зеркального отражения пучка электронов от поверхности подложки (рис.23). Когда поверхность гладкая, интенсивность зеркального отражения максимальна. При появлении на этой поверхности островков растущего нового слоя падающий пучок рассеивается на них, поэтому интенсивность зеркального пятна на экране ДБЭ падает (рис.24). Интенсивность минимальна, когда половина площади подложки занята островками нового слоя, то есть при коэффициенте заполнения $\frac{1}{2}$. По мере продолжения роста слоя растет площадь его слившихся

островков, и вместе с ней растет интенсивность пятна на экране ДБЭ, соответствующего зеркальному отражению пучка от поверхности подложки.

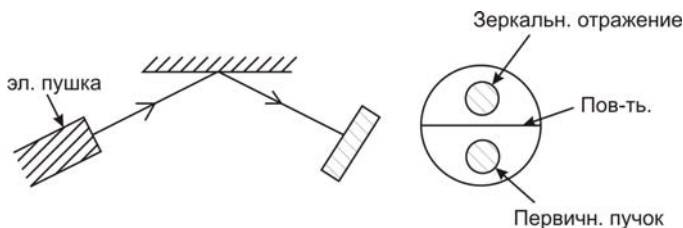


Рис. 23

Кроме зеркального отражения в интенсивность этого пятна дает вклад также интерференция электронов, отраженных от нижнего слоя и от поверхности растущих островков. Из-за неизбежного шатания подложкодержателей при вращении карусели угол зеркального отражения надо подстраивать с помощью небольших перемещений электронной пушки ДБЭ.

Если при нанесении слоя GaAs заслонку источника Ga закрыть примерно в середине монослоя, то интенсивность пятна зеркального отражения постепенно увеличивается.

Это объясняется

отсоединением атомов Ga от маленьких островков и их диффузией по поверхности, пока они не остановятся, присоединившись к ступенчатому краю большого острова нового слоя. Этот эффект отсутствует при нанесении слоя AlAs из-за намного меньшей поверхностной подвижности атомов Al. Зато при нанесении AlAs есть эффект постепенного уменьшения

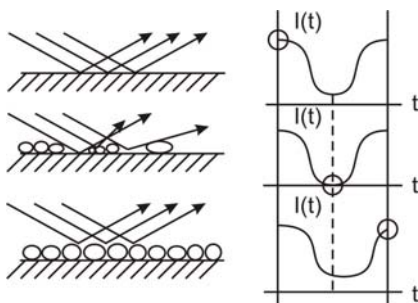


Рис. 24

средней интенсивности зеркального пятна ДБЭ из-за заряда поверхности. Хотя при нанесении слоя GaAs эта средняя интенсивность примерно постоянна, но наблюдается постепенное уменьшение размаха колебаний интенсивности по мере добавления все новых слоев GaAs. Эти эффекты плюс необходимость останавливать вращение карусели (чтобы подложка не тряслась) делают невозможным применение ДБЭ для слежения за скоростью роста разных слоев в режиме реального времени. Без вращения подложки разброс скорости роста по ее поверхности составляет около 5% для квадратной подложки со стороной 1 см.

Если поверхность подложки срезана под малым углом к кристаллографическому направлению (100), то на ней имеются моноатомные ступеньки. Рост новых слоев на такой подложке происходит не только путем обычной эпитаксии, но также за счет распространения таких ступенек при их достраивании. К этому механизму роста метод ДБЭ не чувствителен. Несмотря на имеющуюся связанную с этим неопределенность, метод ДБЭ применяется для контроля толщины нанослоев с точностью около 1%.

2.3. *Поведение частиц при росте $Al_xGa_{1-x}As$*

Когда частицы из пучка достигают подложки, перед ними есть 5 путей дальнейшего поведения: 1) адсорбироваться на поверхности, 2) мигрировать по поверхности, 3) взаимодействовать с другими атомами, 4) проникнуть вглубь подложки, 5) десорбироваться с поверхности (рис.25). Есть 3 основных контролируемых параметра, влияющих на выбор одного из этих путей: 1) тип поверхности, 2) температура подложки, 3) плотность потока падающих частиц.

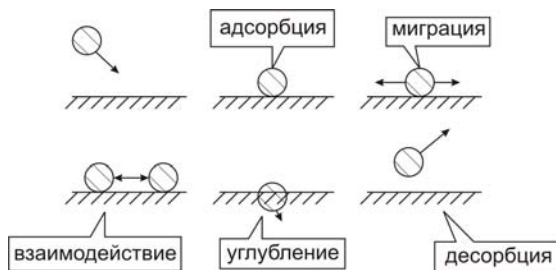


Рис. 25

2.3.1. Избыточное давление As

При обычных для выращивания GaAs температурах подложки 580°C – 650°C частицы мышьяка As преимущественно следуют по пути десорбции с поверхности. Поэтому во избежание избытка Ga в растущем слое приходится повышать плотность потока As в пучке, то есть проводить процесс в условия избыточного давления As. С другой стороны, известен факт, сильно облегчающий рост слоя со стехиометрическим составом GaAs. Присутствие атомов Ga, адсорбированных на поверхности, сильно увеличивает вероятность адсорбции молекул As_2 . Коэффициент прилипания K_{As} частиц As к подложке пропорционален потоку Ga и достигает $K_{\text{As}} = 1$ для частиц As_2 и $K_{\text{As}} = 1/2$ для частиц As_4 . Этот эффект (близкий к ныне популярной «самоорганизации» молекул) приводит к стехиометрическому росту GaAs слоя в широком диапазоне температур подложки и избыточного давления As.

Коэффициент прилипания K_{Ga} атомов Ga к GaAs подложке остается близким к 1 при увеличении температуры подложки до 650°C . Для атомов Al коэффициент прилипания к $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ подложке равен 1 даже при росте температуры выше 700°C . При таких единичных коэффициентах прилипания содержание Al и Ga в растущем $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ слое остается зависящим только от их плотностей потоков, то есть от температур эффузионных Al и Ga ячеек. Поэтому для

регулировки величины x состава $Al_xGa_{1-x}As$ слоя достаточно регулировать температуру Al и Ga ячеек. Но если температура подложки превышает границу указанного интервала единичного коэффициента прилипания, то коэффициенты прилипания Al и Ga к растущему $Al_xGa_{1-x}As$ слою начинают зависеть от величины избыточного давления As, от температуры подложки и от состава $Al_xGa_{1-x}As$ слоя.

2.3.2. Поверхностная подвижность Al и Ga

На качестве $Al_xGa_{1-x}As$ слоя сильно сказывается поверхностная подвижность атомов Al и Ga. Если атомы диффундируют по поверхности до края моноатомной ступеньки и к ней присоединяются, то рост слоя происходит «гладко», без образования отдельных островков (рис.26). Подвижность атомов Al и Ga зависит от наличия других атомов Al и Ga на поверхности, от типа поверхности, от ее температуры и от величины избыточного давления As. Чем выше температура подложки и чем меньше

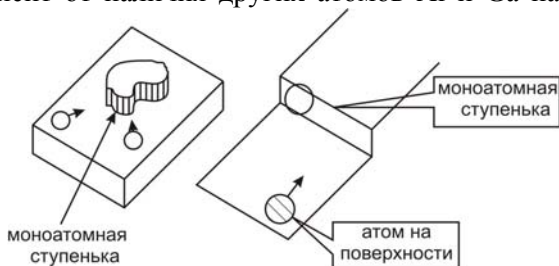


Рис. 26

избыточное давление As, тем больше поверхностная подвижность атомов Al и Ga. Поэтому желательно для «гладкого» роста $Al_xGa_{1-x}As$ слоя процесс проводить при повышенной температуре подложки (но не выше максимальной температуры единичного коэффициента прилипания) и при пониженном избыточном давлении As (но не ниже минимального давления As для равновесия с Ga).

Подвижность атомов Al много меньше, чем у атомов Ga, поэтому для увеличения гладкости растущего $Al_xGa_{1-x}As$ слоя с большим содержанием Al ($x > 0,4$) пробовали повышать температуру подложки до 700° С. Но при этом оказывается, что

для гладкости растущего слоя, связанной с отсутствием островков, повышение подвижности менее важно, чем единичность коэффициента прилипания Ga, которая пропадает выше 600°C . В результате слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с $x > 0,4$, выращенные в диапазоне $630^{\circ}\text{C} - 690^{\circ}\text{C}$, имели повышенную шероховатость. Эта шероховатость приводила в конечном итоге к уменьшению электронной подвижности вдоль рабочего AlGaAs слоя НЕМТ – транзистора, изготовленного на основе выращенных $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ слоев. Оказалось, что даже слои AlAs , вовсе не содержащие Ga, лучше выращивать при 600°C .

Для выполнения второго условия гладкого роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ слоя – понижение избыточного давления As – надо измерить минимальное давление As, нужное для равновесия с Ga. Оно измеряется с помощью дифракционной картины на экране ДБЭ следующим образом. Сначала заслонка Ga закрыта, поверхность покрывается слоем As и мы запоминаем характерную дифракционную картину на экране ДБЭ. Затем заслонка As закрывается, а заслонка Ga открывается, и измеряется время T_{Ga} (около 10 секунд), за которое поверхность покроется Ga, что видно по изменению дифракционной картины на экране ДБЭ. Затем опять открывается заслонка As, и аналогично предыдущему измеряется время T_{As} , за которое поверхность покрывается As. Если это время T_{As} слишком мало, то поток As надо уменьшить, уменьшая температуру эффузионной As ячейки. Таким образом, доводя характерное время T_{As} покрытия As до нескольких секунд, подбирают минимальное избыточное давление As, нужное для повышения поверхностных подвижностей Ga и Al. Хорошие GaAs и AlAs слои получаются при отношении $T_{\text{Ga}}/T_{\text{As}}$ времен покрытия в диапазоне от $T_{\text{Ga}}/T_{\text{As}}=1,3$ до $T_{\text{Ga}}/T_{\text{As}}=1,8$. После установки таким способом потока As он меряется ионизационной лампой, и при последующих запусках вместо измерения времен T_{Ga} и T_{As} поток As устанавливается таким, чтобы он давал именно это показание ионизационной лампы. Оно равно примерно $5 \cdot 10^{-6}$ Торр при скорости роста около 1 монослоя GaAs в секунду. Это значение

давления может меняться от $4,5 \cdot 10^{-6}$ Торр до $6 \cdot 10^{-6}$ Торр в зависимости от того, какая из двух нитей ионизационной лампы участвует в измерении.

Для гладкого роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ слоя желательно увеличение поверхностной подвижности атомов Al и Ga, чтобы они присоединялись к краям одной моноатомной ступеньки, а

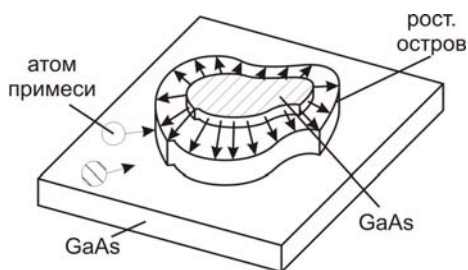


Рис. 27

не образовывали отдельные AlGaAs островки (рис.27). Кроме повышения температуры подложки и понижения избыточного давления As для получения такого эффекта опробованы еще три способа:

1) Чтобы медленно диффундирующие атомы по поверхности добрались до края моноатомной ступеньки, можно предоставить им большее время, то есть проводить процесс на малых скоростях роста порядка 0,1 GaAs монослой/с. Но при таком замедлении роста увеличивается вероятность загрязнения растущего слоя примесными атомами из атмосферы рабочего объема, несмотря на сверхвысокий вакуум.

2) Чтобы атомы As не препятствовали поверхностной диффузии атомов Al и Ga, можно на время этой диффузии закрывать заслонку As. Этот способ опробован и получил название «эпитаксия с усиленной миграцией» (в английской транскрипции MEE), но требует очень сложного быстродействующего (менее 0,1 с) механического устройства заслонки As эффузионной ячейки.

3) Чтобы атомы Al и Ga быстрее добрались до края ближайшей моноатомной ступеньки, можно увеличить поверхностную плотность этих ступенек. Для этого при изготовлении подложки ее вырезают из полупроводникового кристалла не точно поперек кристаллографического

направления (100), а под небольшим углом к нему (рис.28). На поверхности такой подложки всегда много моноатомных ступенек, и рост слоя идет без образования островков. Но именно по этой причине становится невозможным счет монослоев по колебанию интенсивности зеркального пятна на экране ДБЭ.

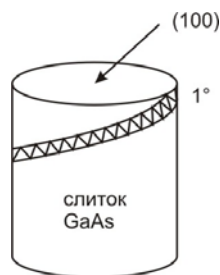


Рис. 28

2.3.3. Опорная температура

При уменьшении температуры подложки в диапазоне $580^{\circ}\text{C} - 530^{\circ}\text{C}$ и при увеличении избыточного давления As наблюдается перестройка поверхностной структуры от (2x4) до (2x2). Это приводит к потускнению зеркального пятна ДБЭ и к тому, что на кривой колебаний интенсивности этого пятна с ростом слоев появляется участок резкого начального спада (рис.29). Этот эффект дает более точную (с погрешностью 5°C) эмпирическую опорную температуру в районе 600°C для отсчета всех температурных изменений, чем температура исчезновения начального окисного слоя с подложки.

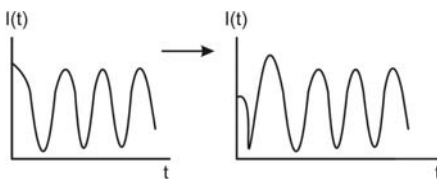


Рис. 29

2.4. Дельта – легирование

Если при выращивании многослойной полупроводниковой структуры ее легирование ограничить пределами только одного монослоя, то такая процедура называется дельта – легированием (рис.30). Ее принципиальная возможность основана на способности метода МЛЭ контролировать состав соседних атомных монослоев с точностью около процента. На практике локализация

примесных атомов даже в пределах нескольких монослоев сталкивается с трудностями.

Самая серьезная из них связана с

фундаментальным явлением выхода примесных атомов из подповерхностных монослоев на поверхность пленки (сегрегация легирующей примеси).

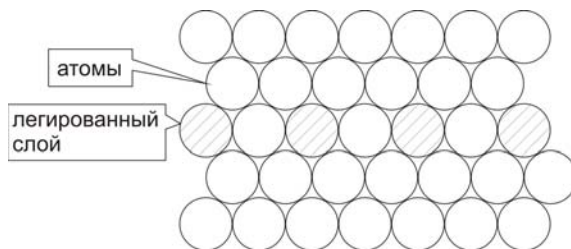


Рис. 30

2.4.1. Сегрегация легирующей примеси

Это явление близко по механизму к процессам релаксации и реконструкции свободных поверхностей полупроводников вроде образования известной поверхностной структуры Si(111) (7x7). Накопление примеси у поверхности приводит к остановке увеличения ее концентрации при достижении значения, равного поверхностной концентрации атомов кремния. Например, при использовании источника легированного кремния с концентраций примеси 10^{20} см^{-3} и при скорости роста 1 мкм/час концентрация примеси на поверхности роста достигает значения 10^{15} см^{-2} через 5 мин и дальше остается постоянной. Этот эффект препятствует созданию барьерных легированных структур аналогичных AlGaAs гетероструктурам.

Чтобы уменьшить сегрегацию примеси, сочетают МЛЭ с низкоэнергетической ионной имплантацией. Но после этого необходим отжиг при 650°C для снятия дефектов, в результате чего профиль концентрации легирующей примеси расплывается, так что проблема остается не решенной. При ионной имплантации на сегрегацию примесей влияет электрический потенциал, подаваемый на подложку в ходе роста, так как он изменяет энергию падающих ионов. При этом

оказалось, что источником медленных ионов Si^+ может служить поверхность расплава Si основной Si ячейки под ударами нагревающего ее электронного луча. Из всех атомов Si, вылетающих из расплава, примерно 10^{-7} часть является ионами Si^+ .

2.4.2. Сублимационная МЛЭ

При выращивании кремниевых структур традиционно применяются источники сурьмы Sb и бора B для легирования, а для основного источника Si – расплав в тигле, нагреваемого электронным лучом. Сейчас эту комбинацию источников заменяют сублимацией заранее легированных кремниевых пластин или брусков, то есть их нагрев ниже температуры плавления (сублимационная МЛЭ). В результате фоновая концентрация нежелательных примесей понижается почти на два порядка с традиционного значения около 10^{15} см^{-3} до $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

При таком сублимационном способе на Si подложку во время роста дельта – легированного слоя (в течение 3 с) подавался отрицательный потенциал от -30 В до -300 В относительно источника. Источниками потоков кремния и легирующей примеси (сурьмы Sb и галлия Ga) служили бруски кремния, вырезанные из монокристаллов марок КЭС–0.01, КДГ–0.06 и КДГ–0.005. Скорость роста была около 1 нм/с , а давление около 10^{-7} Торр . В результате по измерениям вольт – фарадных характеристик профиль концентрации легирующей примеси поперек слоев имел высоту выше 10^{13} см^{-2} и полуширину 2 нм , то есть эквивалентен очень сильному «вырождающему объемному» легированию 10^{20} см^{-3} .

2.4.3. Легирование Si эрбием Er

Высокие степени концентрации легирующей примеси требуются для работы многих оптоэлектронных приборов. Например, так получали концентрации 10^{18} см^{-3} редкоземельного элемента эрбия Er при сублимационном

легировании Si слоев. При этом для уменьшения эффекта сегрегации Er кроме подачи на подложку отрицательного потенциала применялся напуск кислорода с давлением $3 \cdot 10^{-8}$ Торр. Влияние кислорода возможно заключается в связывании с атомами примеси и тем самым в препятствовании «всплытию» атомов примеси вслед за растущей поверхностью.

Для получения рекордно малой концентрации нежелательных примесей $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ самое важное – понижать температуру всех нагретых деталей камеры роста ниже 600°C . Профиль концентрации Er поперек слоев при дельта – легировании, измеренный холловским методом при послойном травлении с шагом 0,8 нм, имел высоту $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и полуширину 1 нм. Такие же результаты были получены при дельта – легировании фосфором P.

2.4.4. Легирование AlGaAs железом Fe

Эффект сегрегации наблюдался при легировании Fe AlGaAs гетероструктур. Для молекулярного источника Fe использовался тигель из сапфира вместо обычного нитрида бора, так как при рабочих температурах $840 - 1080^\circ\text{C}$ железо вступает в химическую реакцию с нитридом бора. Из-за насыщения концентрации примеси Fe на поверхности роста при значении 10^{16} см^{-3} никакими изменениями параметров МЛЭ не удавалось создать AlGaAs гетероструктуру, содержащие внутренние слои с концентрацией Fe, превышающей это малое (почти фоновое) значение. Но когда вместо обычной подложки с ориентацией GaAs (100) взяли подложку с отклонением кристаллографической оси на 3 градуса в сторону (110), максимально достижимая концентрация Fe поднялась на два порядка до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Этот эффект возможно объясняется прочным удержанием атомов Fe на моноатомных ступеньках, препятствующих «всплыванию» атомов примеси Fe при росте следующих GaAs слоев аналогично вышеупомянутому «удерживающему» влиянию атомов кислорода при сублимационной эпитаксии Si, легированного эрбием Er.

3. МЛЭ – РОСТ НАНОСТРУКТУР

3.1. 2D- наноструктуры (нанослои)

3.1.1. Плазменная активация

Пленки нитридов AlN, GaN, InN перспективны как барьерные слои туннельных гетероструктур благодаря своей большой ширине запрещенной зоны, а также для акустооптических гетероструктур. Для их выращивания нужно иметь газообразный азот N_2 в активной форме возбужденных молекул (радикалов) N_2^* , чтобы облегчить разделение молекулы N_2 на два атома N для химических связей с остальными реагентами. В МЛЭ для получения активного азота применяют

гидразин, активацию при столкновении с быстрыми частицами и плазменную активацию (рис.31). Для плазменной активации можно использовать все

вышерассмотренные комбинации ионно –

плазменных источников, включая магнетроны, например, источники с электронным циклотронным резонансом и ВЧ – разряд. Из-за необходимости поддерживать давление ниже 10^{-4} Торр поток азота нельзя сделать большим, поэтому скорости роста оказываются меньше 0,1 мкм/час, что на порядок ниже обычных скоростей МЛЭ. Чтобы в пленке не было дефектов, при активации следует избегать образования частиц с энергией больше десятка эВ, либо не допускать их попадания на пленку.

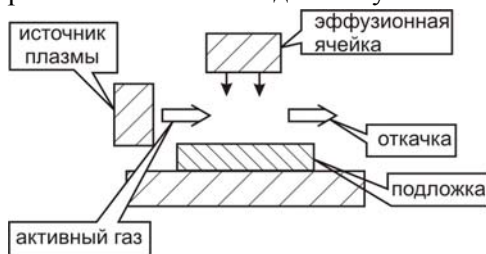


Рис. 31

3.1.2. GaN -нанослои

Пленки GaN выращивались на подложках GaAs при 550 – 630 °С и на подложках Al_2O_3 (сапфир) при 550 – 800 °С. Для активации азота применялся магнетронный коаксиальный

источник (межэлектродный промежуток сантиметровой ширины и 5 см длины) с высокочастотным (ВЧ) – емкостным возбуждением разряда на частоте 13,56 МГц мощностью до 100 Вт в аксиальном магнитном поле с индукцией 0,8 Тл, создаваемом электромагнитными водоохлаждаемыми катушками. В рабочий объем активированный азот поступал через диафрагму из пиролитического нитрида бора с сотней отверстий по 0,5 мм и удалялся турбомолекулярным насосом с производительностью около 350 л/с. Разряд стабильно горел в разрядной камере источника при давлении от 10^{-3} до 1 Торр, индукции магнитного поля 0,5 Тл и минимальной вводимой ВЧ – мощности 5 Вт. Перед началом выращивания подложка выдерживалась в потоке активированного азота. Во время роста наблюдалась дифракционная картина поверхностной структуры GaN (2x2) на экране ДБЭ.

3.1.3. AlN-нанослой

Для выращивания пленки AlN на подложках Si применяли аналогичный ВЧ – источник плазмы с мощностью 500 Вт. Расход азота N_2 составлял 1 см³/мин при рабочем давлении 10^{-5} Торр с откачкой турбомолекулярным насосом с максимальной производительностью 1500 л/с.. Подложки Si(111) p – типа проводимости с удельным сопротивлением $5 \cdot 10^3$ Ом*см очищались от окисного слоя в рабочей камере нагревом до 920 °С. При температуре 780 °С на экране ДБЭ появлялась дифракционная картина поверхностной структуры Si(111) типа (7x7), а при температуре 830 °С картина типа (1x1). При уменьшении температуры структура типа (7x7) восстанавливалась.

Выращивание AlN начиналось с осаждения 1/3 монослоя Al из стандартной эффузионной Al ячейки на поверхность Si(111) типа (7x7) при 700 °С, в результате чего на экране ДБЭ появлялась поверхностная структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Далее включался источник плазмы для нитридации этой поверхности, пока ее структура не становилась типа (1x1) с

линейными рефlekсами (полосами или тяжами) на экране ДБЭ. Затем температура подложки постепенно повышалась до конечной температуры эпитаксии (850 – 900 °C). Если в ходе эпитаксии увеличить поток Al (например, от давления $1,5 \cdot 10^{-6}$ Торр до $1,7 \cdot 10^{-6}$ Торр при 870 °C), то структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ переходит в (1x1), а затем в (2x6). При дальнейшем росте потока Al картина ДБЭ тускнеет, и на подложке появляются алюминиевые капли и трещины глубиной около 1 нм, измеренные атомно – силовым микроскопом.

Проверена и другая последовательность шагов начала выращивания AlN, когда вместо осаждения 1/3 монослоя Al поверхность Si(111) типа (7x7) сразу нитридировалась в течение 2 – 3 с, в результате чего появлялась структура типа (3x3), а затем открывалась заслонка Al ячейки. Если такую нитридизацию проводить дольше, чем 2 – 3 с, то структура (3x3) пропадает и появляется слой поликристаллического кремния.

3.1.4. InGaAsN -нанослой

Для выращивания пленки InGaAsN на подложках GaAs применяли источник плазмы на источнике постоянного напряжения 3 кВ, 100 мА с расходом азота от 0,1 до 5 см³/мин. На полуизолирующей подложке GaAs(100) после выращивания буферного слоя GaAs при температуре 580 °C толщиной 100 нм делали перерыв роста 5 мин, в течение которого уменьшали температуру подложки до 450 °C, поджигали и стабилизировали азотную плазму. Выращенные слои InGaAsN закрывали сверху защитным слоем GaAs толщиной 20 нм. Скорость роста составляла 1 монослой/с, а давление As по ионному датчику (ионизационной лампе) поддерживалось $2 \cdot 10^{-5}$ Торр.

При малом токе плазменного источника менее 10 мА поверхность пленки гладкая, и дифракционная картина на экране ДБЭ состоит из полос (тяжей) в течение всего роста, что говорит о двумерном (плоском, безостровковом) росте пленки. При умеренном токе 20 – 30 мА поверхность пленки по – прежнему гладкая, но картина ДБЭ штриховая – смесь полос и

точек (тяжей и пятен), что говорит о появлении зерен (островков). Наконец при большом токе плазменного источника 45 мА поверхность пленки матовая и шероховатая, и дифракционная картина ДБЭ состоит из точек (пятен), то есть пленка не образует сплошного слоя, а состоит из отдельных зерен. Эта зернистость здесь появляется сразу, с самого начала выращивания, а не после прохождения некоторого переходного слоя, как это получается в случае роста напряженных InAs квантовых точек (КТ) на GaAs или при выращивании Ge КТ на подложках Si или CaF_2/Si (см. раздел о наночастицах).

3.1.5. HgCdTe-нанослои

Гетероструктуры HgCdTe (ртуть-кадмий-теллур или РКТ) можно получать на Si и GaAs подложках с буферными слоями из CdTe и CdZnTe. Буферные слои необходимы из-за сильного различия параметров кристаллических решеток растущей пленки и подложки (14% рассогласование между HgCdTe и GaAs, 19% – между CdTe и Si, 12% – между ZnTe и Si). Ориентация растущей пленки CdTe на GaAs подложке зависит от температуры подложки. При температуре ниже 300 °C рост начинается с появления сильного диффузного фона вместо дифракционной картины на экране ДБЭ, что говорит об аморфном состоянии растущей пленки CdTe. Далее на этом фоне появляются тяжи, говорящие о монокристаллическом безостровковом состоянии пленки CdTe, причем с ориентацией (111). Если же рост начать при температуре выше 320 °C, то диффузного фона на экране ДБЭ не появляется. Вместо него видна дифракционная картина от GaAs подложки и пятна от пленки CdTe, причем пленка имеет ориентацию (001) и растет с образованием островков, так как вместо полос (тяжей) дифракционная картина ДБЭ состоит из отдельных пятен. Чтобы получить хорошую однородность пленки по толщине на всей площади вместо традиционного вращения подложки применялся специальный кольцевой рассекатель потока из эффузионной ячейки. Таким образом, в МЛЭ контроль за

картиной на экране ДБЭ позволяет выяснить, какая температура нужна для получения заданной структуры пленки.

3.1.6. ZnMgSe -нанослой

Для согласования параметров кристаллических решеток пленок, выращиваемых на GaAs подложке, от двойных и тройных составов можно перейти к четверным. Цель таких исследований состоит в том, чтобы плавно меняя содержание четвертого компонента, вырастить бездефектный переходной слой, и на этом слое далее выращивать нужную многослойную гетероструктуру. Такой подход был применен к выращиванию ZnSe и ZnMgSe на GaAs подложке, причем в качестве четвертого «выравнивающего» компонента применялись сера S и бериллий Be. В качестве переходного слоя исследовались также тонкие многослойные структуры с чередованием слоев, имеющих рассогласование решеток противоположного знака.

Такую «противоположную» пару образуют ZnSSe и ZnCdSe. Ее применение позволило избежать остановок процесса роста, происходивших ранее при изменении содержания серы S путем изменения температуры подложки и при изменении потока ZnSe (то есть при изменении температуры ZnSe ячейки). Безостановочный рост устраняет нежелательный дрейф параметров и тем самым улучшает качество гетероструктуры.

3.2. 1D- наноструктуры (нанонити)

3.2.1. GaAs –нанонити с Au-катализатором

На GaAs (111)-подложке можно вырастить «лес» GaAs – нанонитей (НН) с участием Au-наночастиц (НЧ) в качестве катализатора по механизму пар-жидкость-кристалл (рис.32).

Основные этапы роста таковы: 1) Подложка термически очищается от окисла. 2) Выращивается 100 нм GaAs-буферный слой. 3) При сверхвысоком вакууме структура переносится в другую камеру для напыления Au. 4) Напыляется 1 нм Au при комнатной температуре. 5) Структура возвращается обратно в

МЛЭ-объем. 6)

Структура отжигается 5 мин при 550 С под потоком As, чтобы а) образовались Au-НЧ в виде нанометровых капелек, б)

стабилизировать поверхность (см. раздел об избыточном давлении As). 7)

Устанавливается нужная температура подложки и производится рост GaAs со скоростью 0,2 нм/с в течение 20 мин при соотношении потоков $As/Ga = 2$ (это слабый переизбыток As по сравнению с типичным $As/Ga = 10$).

Для изучения выросших GaAs -НН в электронном микроскопе их надо отделить от подложки, не повредив. Для этого достаточно прикоснуться подложки Cu-сеткой, покрытой ячеистой углеродной пленкой (она входит в набор принадлежностей микроскопа).

На экране ДБЭ видно, как зависит состояние Au-НЧ от температуры роста НН. При температуре 550 С видны тяжи, соответствующие структуре (1x1) GaAs – подложки. При понижении температуры до 520 С виден переход от (1x1) к (2x2), характерный для поверхности (111) GaAs. Никаких признаков Au при этом не видно на экране ДБЭ, пока температура не понизится до $340\text{ С} \pm 20\text{ С}$ (примерно такова точность пирометра). При этой температуре появляются дифракционные пятна, лежащие вне GaAs-тяжей. Отсюда делается вывод, что эти пятна соответствуют объемной кристаллической фазе Au-НЧ. Исследования в просвечивающем электронном микроскопе показывают, что это твердые металлические НЧ. В их состав входит не только Au, но и Ga – результат взаимодействия с GaAs-подложкой в ходе отжига.

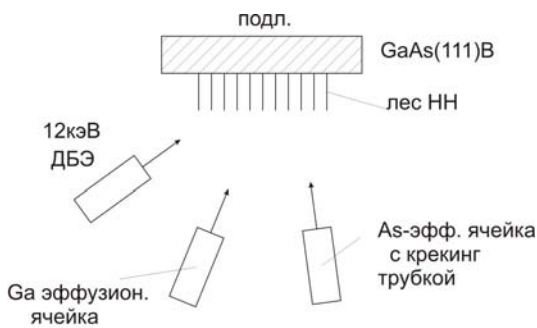


Рис. 32

Если опять нагревать подложку с AuGe-НЧ, то дифракционные пятна исчезают при $400\text{ C} \pm 10\text{ C}$, что соответствует фазовому переходу из твердого в жидкое состояние этих НЧ.

GaAs-НН растут при температуре подложки в диапазоне от 320 C до 620 C . При 300 C наблюдается шероховатый слой GaAs, полностью покрывающий напыленный слой Au. При 320 C растет густой лес НН средней длины 1 мкм . У НН есть 4 особенности.

1) Диаметр НН неоднороден по длине НН. Вероятно, это связано с тем, что температура роста 320 C меньше температуры затвердевания 340 C .

2) На концах коротких НН видны GaAs –нанокристаллы (НК) (рис.33).

3) Некоторые GaAs-НК вытягиваются горизонтально и образуют мостики между соседними НН.

4) На концах длинных НН видны Au-капельки диаметром не более 3 нм . Капельки имеют полусферическую форму, что доказывает их жидкое состояние в процессе роста НН. Предполагается, что капельки уменьшаются по мере роста НН. Возможно, AuGa-НЧ могут терять устойчивость, отчего Au уходит с вершин НН, и рост НН прекращается из-за отсутствия катализатора.

В диапазоне температур $370\text{ C} - 420\text{ C}$ число GaAs-НК на вершинах НН уменьшается. В диапазоне $470\text{ C} - 570\text{ C}$ вообще нет GaAs-НК, и все НН оканчиваются Au –капельками. Наконец, при температуре 620 C нет НН, а вся поверхность покрыта Au –капельками. Вокруг них видны вмятины, вероятно, процесс вместо осаждения GaAs из капли пошел в обратную сторону - растворение GaAs –подложки в капле.



Рис. 33

3.2.2. GaAs –нанонити на Si-подложке

Для использования всех преимуществ разработанной Si-технологии желательно совместить GaAs –НН с Si-подложкой. Основные этапы роста таковы: 1) Si-подложка очищается в разбавленном (1%) растворе HF. Это делается а) для удаления

естественного окисла, б) для пассивации водородом оборванных связей Si, выступающих с поверхности.

2) Электронно-лучевое нанесение 0,4 нм Au. 3)

Перенос в МЛЭ рабочий объем и отжиг 10 мин

при 540 С для образования Au-НЧ, играющих роль катализатора. 4) Рост GaAs около 5 мин при 580 С и избытке As/Ga =9 (рис.34).

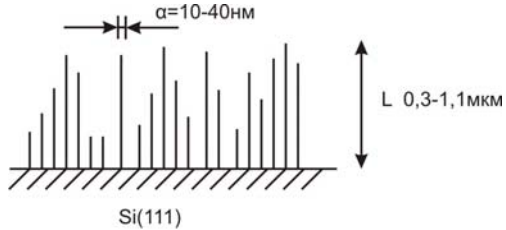


Рис. 34

При калибровке установки эти параметры давали эпитаксиальный рост GaAs-нанослоев на (100)GaAs – подложке с типичной скоростью 1 мкм/час. 5) После остановки роста НН (прекращения потока Ga) поток As оставляли включенным, пока температура подложки не падала ниже 300 С (см. раздел об избытке As).

3.2.3. ZnTe–нанонити на GaAs -подложке

ZnTe–НН с типичной средней длиной (1 мкм) и диаметром (30 нм) выращивали на (100)GaAs –подложке под углом + 55 град и –55 град

относительно направления <100>, т.е. вдоль направления <111> (рис.35). НН

растут как на окисленных подложках, так и на очищенных от

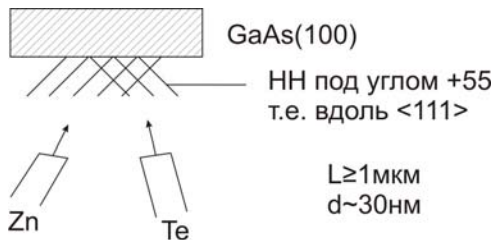


Рис. 35

окисла (обычным термическим способом в сверхвысоком вакууме). Кристаллические решетки ZnTe и GaAs сильно рассогласованы (7 %). Это приводит к дислокациям несоответствия при выращивании толстых (порядка 1 мкм) ZnTe-слоев на GaAs-подложках, но не мешает росту ZnTe-НН нанометрового диаметра.

Для получения Au-НЧ катализатора применялось 1) напыление слоя Au толщиной от 0,3 нм до 2 нм при 200 С в отдельной МЛЭ-системе. 2) последующий отжиг 10 мин при 590 С. Этот отжиг не только образует Au-НЧ катализатора, но и убирает остатки окисла (если подложка очищалась от окисла).

Рост ZnTe-НН проводился 30 мин при соотношении потоков Zn/Te = 0,6 и температуре чуть выше 350 С. Эта температура выбрана потому, что Au-Ga –эвтектический сплав, из которого предположительно состоят Au-НЧ катализатора, остается жидким примерно до 350 С.

На экране ДБЭ наблюдался яркий пятнистый узор, соответствующий трехмерной дифракции электронов внутри НН. Эта картина нечувствительна к окислению поверхности НН, т.к. наблюдалась и после выдерживания НН на воздухе. По мере роста НН пятна на экране ДБЭ вытягиваются в кольцевые структуры (рис.36). Это изменение характерно для перехода от монокристаллической к поликристаллической структуре. В данном случае оно означает, что среди НН увеличивается беспорядок – они изгибаются и перекручиваются.

Боковая поверхность НН волнообразна. Это может быть связано 1) с диффузией атомов по боковой поверхности между подложкой и Au-каплями на вершине НН, 2) с изменением размера Au-капли при изменении ее состава. Есть наблюдение, пока не нашедшее объяснения: тонкие НН растут быстрее толстых.

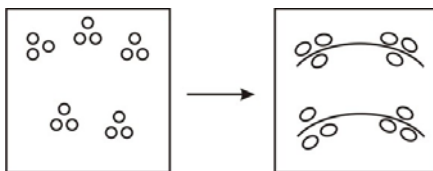


Рис. 36

3.3. 0D- наноструктуры (наночастицы)

3.3.1. Ge -наночастицы

Нанесение слоев с разными параметрами кристаллических решеток может привести к образованию устойчивых каплевидных островков диаметром 10 – 100 нм – наночастиц (НЧ), называемых квантовыми точками (КТ) из-за их специфического механизма электропроводности. Такие германиевые КТ были получены в гетероструктуре $\text{CaF}_2/\text{Ge}/\text{CaF}_2/\text{Si}$. Здесь после начальной очистки кремниевой подложки на экране ДБЭ была видна дифракционная картина от поверхностной структуры $\text{Si}(111) 7\times 7$. Сразу после нанесения первых монослоев флюорита кальция CaF_2 эта картина поменялась на структуру $\text{Si}(111)$. На изображении в атомно-силовом микроскопе (АСМ) поверхности этой CaF_2 пленки толщиной 10 нм видны атомно – гладкие террасы, разделенные моноатомными ступенями. Видны также следы скольжения дислокаций в виде системы прямых линий. Их плотность невелика (на поле 2 мкм всего десятков линий), поэтому при толщине CaF_2 пленки 10 нм релаксация напряжений таким способом только начинается. Для улучшения электроизолирующих свойств CaF_2 нанометровой пленки проводился ее рост до толщины 2 нм при температуре подложки 520 °С, а затем следовал часовой отжиг при 700 – 750 °С. В результате ее удельное сопротивление возрастало на 3 порядка до величины $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Для роста Ge-КТ на этой поверхности температуру подложки понижали до 430 – 490 °С и начинали рост Ge пленки. До толщины 3 нм эта пленка гладкая, что видно по картине ДБЭ, а далее появляются островки. На экране ДБЭ длинные дифракционные тяжи сменяются точечными рефlekсами из-за трехмерной дифракции электронов на появившихся Ge островках. На изображении в атомно-силовом микроскопе (АСМ) поверхности этой Ge/CaF_2 гетероструктуры все 2 мкм поле покрыто шариками диаметром около 0,1 мкм.

3.3.2. InAs -наночастицы

Аналогичные процессы происходят при выращивании InAs квантовых точек на поверхности GaAs. Островки InAs имеют форму конусов с основанием 15 нм и высотой 5 нм и располагаются вдоль поверхности нижележащего GaAs слоя с поверхностной плотностью $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Для получения заранее заданных величин поверхностной плотности, размеров и форм таких КТ предлагается выращивать разнообразные пироги InAlAs/InGaAs. Например, для увеличения высоты конусов InAs КТ на GaAs можно наносить несколько плоскостей КТ с нанометровыми GaAs прослойками, так что их взаимодействие «вытягивает» конусы InAs КТ вверх. Замена материала прослойки с GaAs на InGaAs может увеличить средний объем КТ, а если при этом заменить материал КТ с InAs на InAlAs, то может увеличиться поверхностная плотность КТ.