

# Лекція № 1-2

## Тема: Основи нанотехнології напівпровідників

### ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Нанолітографія.
2. Епітаксіальні методи формування наноструктур.
3. Зондові методи створення наноструктур.
4. Самоорганізація структур у нанотехнологіях.
5. Напівпровідникові гетероструктури.

### Рекомендована література

1. Поплавко Ю.М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навчальний посібник / Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, Ю.І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
2. Проценко І.Ю. Основи матеріалознавства наноелектроніки : навчальний посібник / І.Ю. Проценко, Н.І. Шумакова. – Суми : Видавництво СумДУ, 2004. – 108 с.
3. Назаров О.М. Наноструктури і нанотехнології / О.М. Назаров, М.М. Нищенко. – Київ : НАУ, 2012. – 248 с.
4. Погосов В.В. Нанофізика і нанотехнології / В.В. Погосов, Ю.А. Куницький, А.В. Бабіч, А.В. Коротун, А.П. Шпак. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 381 с.
5. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури / Д.М. Заячук. – Л. : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.

## **Основи нанотехнології напівпровідників**

Щоб опанувати технологію виготовлення наноструктур, необхідно оперувати розмірами, порівнянними з відстанню між атомами, тобто у нанометровому діапазоні, що в 1000 разів менші від розмірів, звичайних для сучасної мікроелектроніки. Можливість формувати нанорозмірні структури з'явилася з розвитком традиційних методів виготовлення напівпровідникових приладів, передусім таких, як хімічне осадження з газової фази, молекулярно-променева епітаксія й електронно-променева літографія. Крім того, реальні можливості створення твердотільних наноструктур значно розширилися із застосуванням сканувальних точкових зондів і саморегулювальних процесів. Нанотехнологічні методи постійно удосконалюють; з'являються також нові методи. Однак основними методами нанотехнології залишаються нанолітографія, епітаксія і зондові технології (рис. 2.29).

У нанотехнології функціональні елементи і їх комбінації створюються не так, як у мікроелектронній технології, оскільки у нанотехнологіях часто використовують властиву атомам природну схильність до утворення певних структур атомарних розмірів. Нанотехнологія синтезує елементи упорядкованим «складанням» конструкцій з окремих атомів, потрібних для формування елементів із заданими функціями.

Як приклад на рис. 2.30 показано напівпровідникову наноструктуру.

Є два основні підходи до виготовлення наноструктур, які умовно називають технологіями «зверху вниз» і «знизу вверх».

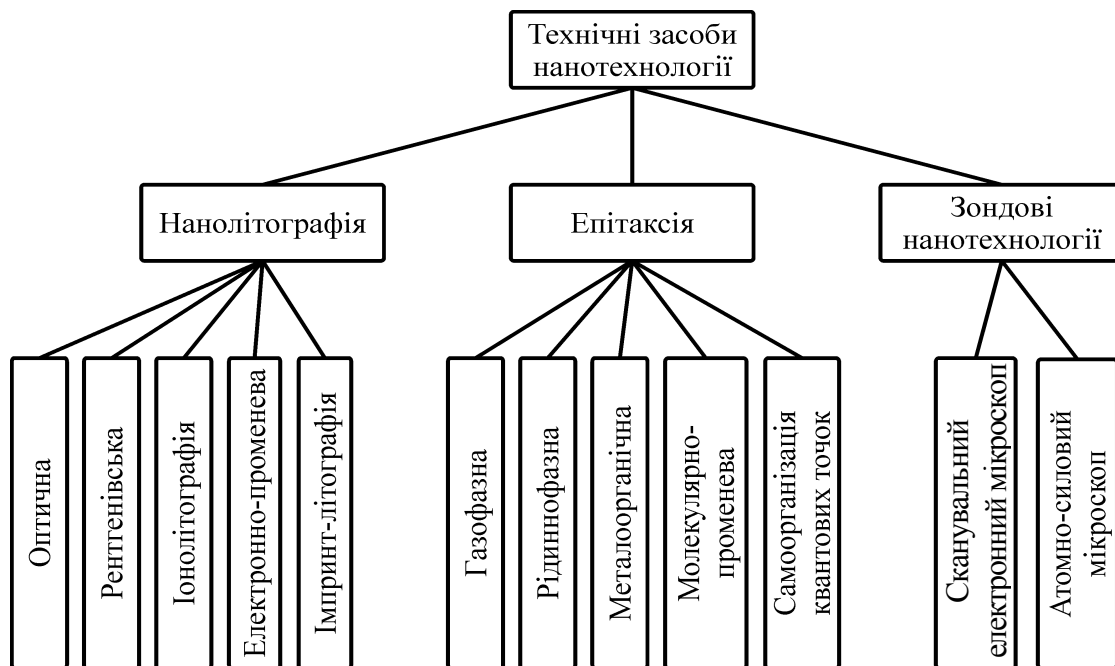


Рис. 2.29. Базові технологічні засоби сучасної нанотехнології

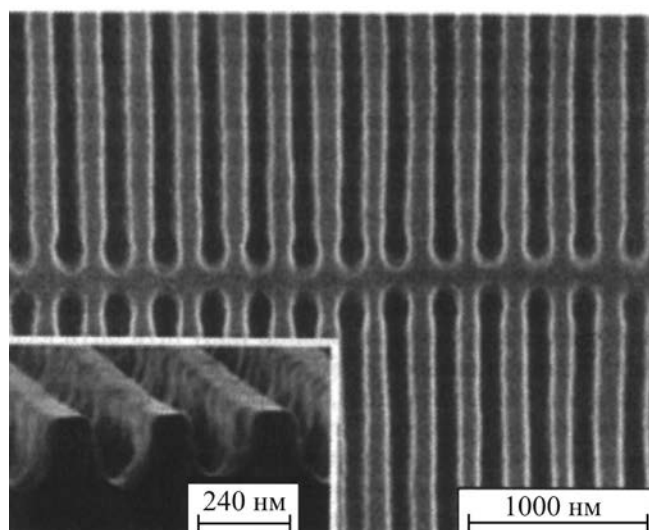


Рис. 2.30. Наноструктура на кремнії з елементами шириною 80 нм і кроком 20 нм

За технологіями «**зверху вниз**» за допомогою хімічного, механічного або іншого видів оброблення з об'єктів великих розмірів виготовляють вироби набагато меншого розміру (наприклад, створення на поверхні кремнієвої пластини схемних елементів інтегральної мікроелектроніки літографічними методами). Роздільна здатність літографії безперервно підвищувалася протягом останніх десятиліть і натеper наближається до 10 нм.

За технологіями «**знизу вверху**» складають макроструктури з елемен-

тарних «цеглинок» – атомів, молекул, кластерів, нанотрубок, нанокристалів. Ці елементи в процесі складання або самоскладання мають укладатися в необхідному порядку (наприклад, поштучне переміщення й укладання атомів зондом сканувального тунельного мікроскопа). Однак складати макроскопічний об'єкт поштучним укладанням атомів за допомогою сканувального тунельного мікроскопа або навіть нанороботів в умовах масового виробництва неможливо, це потребувало б надто великого часу.

Тому методами створення макрооб'єктів за принципом «знизу вгору» мають стати *керовані самоскладання* і *самоорганізація* необхідних структур, коли атоми або молекули самі вибудовуються в заданому порядку, як це відбувається, наприклад, у біологічних системах.

Рушійна сила самоскладання – це прагнення системи до мінімуму енергії. Якщо енергія системи зменшується під час сполучення молекул, то молекули будуть з'єднуватися у необхідну структуру. Якщо енергія системи зменшується у разі переорієнтації молекул, то вони переорієнтуються без технологічного впливу ззовні.

Процеси самоскладання перебігають під дією сил Ван-дер-Ваальса, водневих зв'язків, хімічних зв'язків та інших взаємодій. Наприклад, отримання необхідної кількості монокристалічних шарів і упорядкованих масивів нанокристаліків (квантових точок) у разі молекулярно-променевої епітаксії.

## **1. Нанолітографія**

Літографією в мікроелектроніці називають різні методи мікрогравірування металевих, діелектричних і напівпровідникових шарів, використовуваних для виготовлення інтегральних мікросхем. Різні літографічні процеси, використовувані для створення резистивних масок, можуть забезпечити розміри елементів у діапазоні 10 – 1000 нм, тобто ці методи можуть бути придатними не тільки для мікроелектроніки, але й для наноелектроніки.

Основним методом літографії у технології мікросхем досі залишається *фотолітографія* – фотохімічний метод мікрогравірування. Крім оп-

тичної літографії, досить широко використовують також ультрафіолетову й рентгенолітографію. Це традиційні **променеві методи** літографії.

Променеві методи дозволяють перейти до наномасштабів у серійному виробництві інтегральних мікросхем. Водночас виявилися і граничні можливості використання налагоджених методів фотолітографії у наноелектроніці. Виявлені обмеження привели до пошуку нових рішень, що могли б забезпечити подальший прогрес у мікро- і нанолітографії.

Із 1990-х років стали розвиватися **непроменеві методи** літографії, засновані на підходах, відмінних від променевих методів. Це електронно- та іонолітографія, а також нанодрук (імпрінтинг). Згідно з прогнозами ці нові методи дають змогу освоїти всю наногалузь у масовому виробництві інтегральних електронних пристроїв з нанорозмірними елементами. Однак на тепер ще не з'ясовано, які з багатьох розроблюваних методів нанолітографії витримають конкуренцію і стануть основними у наномасштабному виробництві.

У цьому підрозділі розглядаються можливості традиційних променевих методів літографії в нанометровому діапазоні й деякі непроменеві методи, а у наступному – також **зондові методи** нанолітографії.

Роздільна здатність літографії має принципове значення для відтвореного формування елементів з необхідними нанометровими розмірами. Саме цей параметр є ключовим для наукового дослідження наноструктур. Однак для масового виробництва приладів наноелектроніки важлива не тільки роздільна здатність літографії, але й швидкість експонування літографічного процесу. Тому порівнювати різні літографічні методи варто за цими двома параметрами.

**Оптична літографія (фотолітографія)** має високі швидкості експонування і цілком задовольняє вимоги масового виробництва для традиційної мікроелектроніки. Однак за роздільною здатністю вона має істотні обмеження щодо мінімального розміру елемента. Це зумовлено порівняно великою довжиною хвилі випромінювання, використовуваного для експонування резистів.

Оптичну літографію поділяють на *контактну* й *проекційну*. За контактної фотолітографії фотошаблон щільно прилягає до шару фоторезисту, а за проекційної – зображення фотошаблону (маски) проеціюється на поверхню фоторезисту за допомогою спеціальної оптичної системи. Простота контактного способу забезпечила фотолітографії широке застосування в мікроелектронній галузі. Однак для наноелектроніки кращим виявився саме *проекційний* варіант фотолітографії, оскільки він має більшу роздільну здатність. Тому варто з'ясувати можливості саме проекційного варіанта оптичної літографії.

Роздільна здатність  $\alpha_{\min}$  залежить від довжини хвилі світла й визначає мінімальні топологічні розміри елементів, наприклад, розміри транзисторів. Чим вища ця здатність, тим дрібніші деталі можна перенести на напівпровідникову пластину. Відповідно до емпіричного правила за довжини хвилі  $\lambda$  можна відобразити деталі розміром до  $\lambda/2$  – але тільки тоді, коли застосовуються спеціальні заходи для поліпшення якості зображення (наприклад, фазозсувні маски й висококонтрастні резисти).

Підвищення роздільної здатності та відповідне зменшення критичних розмірів формованих елементів за оптичної літографії забезпечується зменшенням довжини хвилі випромінювання. Для більш простих випадків достатньо використовувати випромінювання парів ртуті: лінії 436 і 365 нм.

Нині переважно використовують випромінювання в ультрафіолетовій частині оптичного спектра. До 2003 р. у фотолітографії найбільшого застосування набула довжина хвилі  $\lambda = 248$  нм випромінювання KrF ексімерного лазера, якій відповідає  $\alpha_{\min} \sim 120$  нм. Потім багато виробників чипів почали використовувати випромінювання ArF ексімерного лазера з  $\lambda = 193$  нм і  $\alpha_{\min} \sim 90$  нм, а згодом – випромінювання ексімерного лазера на основі молекул фтору  $F_2$  ( $\lambda = 157$  нм,  $\alpha_{\min} \sim 70$  нм). Однак для цієї довжини хвилі кварцові лінзи не є прозорими, використовуються лінзи з кристалів  $CaF_2$  – менш міцного і більш дорогого матеріалу.

Подальше зменшення  $\lambda$  неминуче приводить до дзеркальної оптики з повною заміною літографічного устаткування.

Фотолітографія у глибокому ультрафіолеті є природним розвитком оптичної літографії із застосуванням короткохвильового випромінювання – *синхротронного* випромінювання і випромінювання *плазмових* лазерних джерел. Це забезпечує формування елементів розмірами до 100 нм і може бути вдосконалено для створення елементів ще менших розмірів. Незважаючи на фізичні переваги, синхротронне випромінювання не знаходить широкого технологічного застосування в напівпровідниковій електроніці через складність, велику енергоємність і громіздкість синхротронів. Плазмові лазерні джерела позбавлені цих недоліків, що робить їх більш придатними для практичної нанолітографії.

Близько 2007 р. було досягнуто значення роздільної здатності близько 30 нм. Очікується, що у 2014–2016 рр. роздільна здатність промислової ультрафіолетової нанолітографії становитиме 20 нм, а в наступні роки – до 10 нм. Таким чином, фотолітографія ще не вичерпала своїх можливостей. У найближче десятиліття напівпровідникова промисловість продовжуватиме удосконалення фотолітографії.

***Рентгенівська літографія (рентгенолітографія)***, у якій використовується випромінювання з довжиною хвилі близько 1 нм, являє собою останній ступінь зменшення довжини хвилі *електромагнітного випромінювання* для цілей літографії. Через брак задовільної рентгенівської оптики іноді доводиться провадити пряме експонування.

Джерелами рентгенівського випромінювання є або металева мішень, яка бомбардується пучком електронів, або синхротрон (циклічний прискорювач елементарних частинок), у якому по колових траєкторіях рухаються електрони з дуже високими швидкостями (близькими до швидкості світла). Інтенсивність рентгенівського синхротронного випромінювання в тисячі разів перевищує інтенсивність випромінювання мішені.

Принципи й основні етапи рентгенолітографії і фотолітографії одна-

кові, але в рентгенолітографії для експонування резистів використовують рентгенівське випромінювання. Рентгенолітографію застосовують для виготовлення наноструктур, але через складність та дорожнечу устаткування і технології вона поки не набула поширення в серійному виробництві. Переваги рентгенолітографії – висока роздільна здатність і висока продуктивність, зумовлена малим часом експонування і можливістю створення зображення на великих площах. Крім того, рентгенівське випромінювання має унікальну властивість – поглинатися без розсіювання.

Досяжні мінімальні розміри елементів становлять 50–70 нм. Рентгенолітографія дає змогу використовувати одношарові резистивні маски й має високу відтворюваність. Її недоліки аналогічні тим, що притаманні літографії в глибокому ультрафіолеті. Діапазон довжин хвиль рентгенівського випромінювання, використовуваного для експонування, становить 0,5–5 нм. Більш жорстке рентгенівське випромінювання ( $\lambda < 0,5$  нм) викликає виникнення фотоелектронів у підкладках і їх проникнення у резист. Під час поглинання випромінювання у резисті виникають фотоелектрони і зумовлюють додаткове експонування. Електронні ефекти і дифракція виникають, якщо розміри деталей маски менші за 20 нм. Цими розмірами і визначається роздільна здатність рентгенолітографії.

Рентгенолітографія потребує розроблення спеціальних дзеркал. Для їх виготовлення застосовують нанотехнології (див. підрозд. 2.7). Створення багатошарових рентгенівських дзеркал розширює можливість застосування рентгенолітографії у нанотехнологіях.

**Електронно-променева літографія** – найбільш придатна основа для масового виробництва наноструктур. Із застосуванням одиночного променя вона забезпечує достатні швидкості експонування. Типова роздільна здатність становить 30 нм, а у разі використання неорганічних резистів може досягати навіть 5 нм. Основним недоліком є невисока продуктивність, що визначається густиною електронного струму й чутливістю резисту. Підвищення густини струму в електронному промені,



крім технічних обмежень, має і фізичні обмеження. У разі високої густини струму взаємодія між електронами призводить до внутрішнього розширення променя, що зменшує роздільну здатність. Для прийнятної продуктивності необхідні резисти з низьким порогом чутливості.

Таким чином, електронно-променева літографія (ЕПЛ) – це промислова технологія, що має високу роздільну здатність. Основні галузі її застосування: виготовлення інтегральних мікросхем з розмірами елементів меншими за 100 нм та шаблонів для рентгенолітографії і фотолітографії у далекому ультрафіолеті.

Принципи й основні етапи електронолітографії і фотолітографії аналогічні, за винятком того, що в ЕПЛ замість світлових потоків для експонування використовуються пучки електронів, прискорених електричним полем. Електронно-променеву літографію тепер розглядають як один з альтернативних методів у нанолітографії, і тому інтенсивно ведуться розробки з удосконалення і збільшення роздільної здатності ЕПЛ. Найважливіша перевага цього методу – відсутність дифракційних обмежень роздільної здатності. Для експонування використовують спеціальні високовольтні установки з напругою до 200 кВ, що прискорюють електрони. Але специфічна електронна літографія можлива й на низькій електричній напрузі (до 10 В) – з використанням *сканувальних тунельних мікроскопів*.

Методу ЕПЛ властива велика глибина різкості переданого зображення; він не припускає спотворення рисунка (у разі збільшення глибини рельєфу або наявності нерівностей пластини). Однак високовольтні пучки, проникаючи у підкладку, створюють у поверхневому шарі напівпровідника високу густину радіаційних дефектів. Це позначається на якості елементів мікросхем. У міру зниження енергії електронів глибина проникнення в підкладку зменшується і густина радіаційних дефектів знижується.

На практиці застосовують два види ЕПЛ – сканувальну й проєкційну.

**Сканувальна електронно-променева літографія** використовує керований комп'ютером звужений пучок електронів, який переміщується по

поверхні підкладки, покритої резистом, і креслить заданий рисунок. Це серійний метод і застосовується в тих випадках, коли оптична літографія не задовольняє вимоги до точності з'єднання елементів і глибини фокуса.

У нанoeлектронному діапазоні високу ефективність може забезпечити **проекційна електронно-променева літографія**. Один з її сучасних варіантів, названий *SCALPEL*, забезпечує високу роздільну здатність, велике поле зображення і необхідну глибину фокуса. Програма *SCALPEL* – комплексна, включає розроблення літографічного устаткування, масок і резистів. Гранична здатність методу – 35 нм. Вона обмежена взаємодією електронів у пучку, що призводить до його «розмазування».

**Іонно-променева літографія** за технологічними принципами близька до електронно-променевої літографії. Її застосовують для експонування резистів товщиною до 20 нм. Іони можна також використовувати для безмаскового створення рисунка елементів інтегральних схем – прямою модифікацією властивостей матеріалу підкладки. Установки для іонно-променевого оброблення матеріалів мають прийнятні швидкості експонування.

Принцип і основні етапи технології такі самі, як і інших видів традиційної літографії. Експонування реалізується **іонними пучками**: широким пучком, звуженим пучком або через проекційну систему на основі промислових установок іонної імплантації.

Фокусовані іонні пучки застосовують для створення рисунка на резисті, а також для безпосередньої модифікації підкладки. Оскільки іонний пучок створює дефекти в поверхневому шарі, то змінюється швидкість розчинення підкладки в деяких розчинниках. Тому створюється можливість відмовитися від резисту, оскільки поверхневі шари матеріалів самі поведуться як резисти.

Порівнюючи ефективність експонування резисту іонами й електронами одного й того ж енергетичного діапазону (50–100 кеВ), слід зазначити, що іони цілком передають свою енергію резистивному шару, а електрони заглиблюються у підкладку. Це призводить до істотних від-

мінностей граничної чутливості резистів, використовуваних для іонного експонування. Тому процес послідовного експонування іонним променем залишається надто повільним для масового виробництва.

В іонолітографії немає дифракційного обмеження: через велику масу іонів довжина хвилі де Бройля для іонів на два порядки менша, ніж для електронів за такої самої напруги прискорення. Іонні пучки не створюють зворотного розсіювання, вторинні електрони в резисті мають малу енергію, а отже, і малу довжину вільного пробігу. Пучок важких (порівняно з електронами) іонів має слабе кутове розсіювання. Завдяки цим факторам іонолітографія забезпечує роздільну здатність до 10 нм.

Зазвичай в іонній літографії використовують ті ж резисти, що й у електроннографії; для експонування застосовуються легкі іони  $H^+$  або  $He^{++}$ . Довжина пробігу легких іонів з енергіями 50–100 кеВ приблизно дорівнює товщині резисту, використовуваного в технологічних процесах. Іони всю енергію передають резисту й не проникають у підкладку, як електрони. Тому чутливість резистів до іонного пучка на два порядки вища, ніж до електронного, а час експонування іонним пучком значно менший. У результаті вищою є продуктивність процесу літографії.

Проекційні установки мають високі роздільну здатність і продуктивність. Однак через складність створення джерел іонів, систем розгорнення і фокусування іонних пучків цей метод поки не набув поширення у серійному виробництві.

**Нанодрук (імпринт-літографія)** є багатообіцяльною технологією літографії, яка, проте, потребує додаткових досліджень, перш ніж бути впровадженою в промислове виробництво.

Розвиток методів традиційної променевої літографії для переходу в нанометровий діапазон потребує величезних фінансових вкладень, що може бути економічно виправдано тільки в разі масового виробництва продукції, наприклад, мікросхем процесорів або пам'яті. Імпринт-літографія – більш проста й дешева технологія, заснована на іншому пі-

дході до виробництва нанолітографічної продукції. (Інші назви цієї технології – нанодрукowana літографія, імпринтинг).

Технологія ґрунтується на пресуванні резисту у формах з наступним перенесенням нанорисунка на пластину напівпровідника. Під час імпринт-літографії зображення в тонкому шарі резисту створюється за рахунок *фізичної деформації резиста*, а не модифікації хімічної структури резисту за допомогою опромінення. Роль шаблону відіграє прес-форма (штамп).

Електронні фотографії деяких деталей технології імпринтинга показано на рис. 2.31.

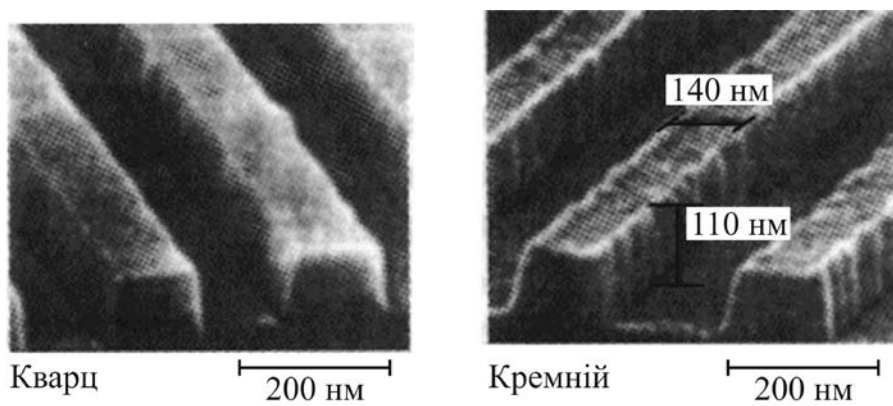


Рис. 2.31. Електронні мікрофотографії:

*а* – кварцовий штамп; *б* – формована поверхня кремнію

Послідовність формування рисунка на резисті містить кілька етапів. Спочатку на підкладці за допомогою центрифуги створюється площинно-паралельний шар резисту; потім композиція нагрівається до температури розм'якшення твердого резисту й підготовлений штамп вдавлюється в шар резисту, що заповнює поглиблення на штампі. Після цього система охолоджується до температури нижче від температури затвердіння резисту, і штамп піднімається.

Роздільна здатність імпринтингу визначається головним чином мінімальними розмірами деталей на штампі. Цим методом можна створити структури розміром до 10 нм.

Як приклад на рис. 2.32 показано електронну мікрофотографію смужок металу на підкладці після імпринтингу й напилювання. Для смужок харак-

терні гладкість і гострі кути, яких не можна досягти традиційними методами. Імпринт-літографія має ряд очевидних переваг. Тут не використовують пучки електронів, фотонів та іонів, тому немає проблем, зумовлених дифракцією, розсіюванням первинних і вторинних електронів, хімічними процесами у резисті. Імпринтинг не тільки має розділну здатність до 10 нм, але й дозволяє наносити рисунок відразу на площі декілька квадратних сантиметрів, що забезпечує високу продуктивність. Таким чином, імпринтинг – більш проста й дешева технологія порівняно з традиційною літографією у нанометровому діапазоні.

Недоліки імпринт-літографії – знос штампів і складність точного суміщення структур на підкладці, коли застосовується декілька послідовно виконуваних етапів літографії. Наприклад, у виробництві чипів потрібне суміщення з точністю до малих часток розміру найдрібнішого елемента.

Імпринтинг може бути ефективним методом для технологій з менш твердими вимогами, наприклад, для формування періодичних поверхневих структур, гребінчастих електродних структур, в органічній оптоелектроніці, для виробництва сенсорів, у нанобіотехнології. Такі галузі, як мікро- і нанотехніка, а також «лабораторії на чипі» також мають потребу у високопродуктивній нанотехнології з низькою вартістю, подібній до наноімпринтингу.

## **2. Епітаксіальні методи формування наноструктур**

У попередніх розділах розглянуто пристрої на квантових ямах і плоских гетеропереходах – лазери, надгратки й інші багатобар'єрні



*Рис. 2.32. Електронна мікрофотографія смужок металу на підкладці після імпринтингу й напилювання.*

Ширина смуг – 70 нм, висота – 200 нм

структури. Для нормальної роботи приладів на плоских наногетероструктурах необхідні *різкі та атомарно гладкі межі* між шарами, причому товщина шарів має видержуватися з атомарною точністю.

Очевидно, що шарові гетероструктури можна сформувати тільки епітаксialним нарощуванням шарів. Але не за всіма епітаксialними технологіями можна створити межі з потрібними властивостями. Наприклад, епітаксія з газової фази відбувається в умовах високих температур, що призводить до помітної дифузії атомів в мікрооб'ємах і розмивання меж шарів. Рідиннофазна епітаксія не створює досить однорідних по товщині шарів.

Для формування плоских гетероструктур і наногетероструктур застосовують переважно дві технології: молекулярно-променеву епітаксію (МПЕ) і газофазну епітаксію з металоорганічних сполук.

Молекулярно-променева епітаксія дорожча за газофазну, але більш досконала, має більш широкі можливості для контролю й керування зростанням плівок. Її використовують головним чином для виготовлення високоякісних тонких плівок і гетероструктур з нанометровими шарами на основі напівпровідникових сполук  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ , SiGe й інших напівпровідників.

**Значення технології МПЕ для сучасної електроніки.** Оптикоелектроніка, мікрохвильова техніка, світлотехніка, електронна техніка для систем телекомунікацій і зв'язку працюють переважно на напівпровідникових гетероструктурах і наногетероструктурах. В оптикоелектроніці – це сонячні елементи, інфрачервоні фотоприймачі на надгратках і багат шарових структурах на квантових ямах, світлодіоди й фотодіоди на надгратках, лазери на надгратках, квантових ямах і квантових точках. Лазери на підкладках InP, що випромінюють на довжинах хвиль 1,3 і 1,5 мкм (діапазон максимальної прозорості оптоволокна), забезпечують 70 % комунікацій Інтернету. Лазери на основі GaAs, що випромінюють на довжинах хвиль 0,85–0,95 мкм, працюють на коротких волоконно-оптичних лініях зв'язку (ВОЛЗ) і використовуються для оптичного записування.

Швидко зростає ринок лазерів на основі GaAs з вертикальним резона-

тором на квантових ямах і квантових точках зі спеціальними багатошаровими інтерференційними дзеркалами. Такі лазери мають малі габарити (до мікронних розмірів), низький граничний струм і таку діаграму напрямленості, яка забезпечує більш ефективно введення випромінювання у волокно. Кількість шарів у лазерних структурах може складати кілька сотень, для цього потрібна висока точність задання товщини цих шарів (близько 1 %).

В останні роки освоєно виробництво яскравих світлодіодів видимого діапазону на основі гетероструктур нітриду, фосфіду й арсеніду галію для екранів, табло, сигнальних пристроїв, побутової й автомобільної світлотехніки, мобільних телефонів, фото- і відеокамер. Перевагою світлодіодів порівняно з лампами накаливання є зменшення енергоспоживання в 5–7 разів, висока тривалість роботи (до десятків тисяч годин), керування світловим потоком і кольором.

Гетероструктурні польові транзистори використовують у цифровому телебаченні, електроніці сучасних систем зв'язку, включаючи супутникову й стільникову. На основі резонансно-тунельних діодів розробляється елементна база надшвидкодійних обчислювальних систем.

Наведені приклади далеко не вичерпують усіх застосувань гетеропереходів. Але й на цих прикладах можна бачити значущість технології нарощування нан шарів для сучасної електронної індустрії.

Наногетероструктури забезпечують найвищу швидкість прольоту електронів у приладових елементах, мінімальні втрати енергії, можливість керувати шириною забороненої зони. Наногетероструктурні прилади повинні мати атомарну гладкість меж шарів і досить різку зміну сполуки на межах. Технологія МПЕ дає змогу створювати шари з такими властивостями. Тому напівпровідникові наноструктури виробляються переважно за технологією МПЕ. Нині МПЕ використовують для отримання не тільки плоских шарів, але й упорядкованих масивів квантових точок у системах на основі  $A^{III}B^V$  і SiGe. Лазери на масивах квантових точок у системах типу  $A^{III}B^V$  уже виробляються в промисловості.

Розробляються інфрачервоні фотоприймачі на квантових точках у сполуці SiGe; прогнозується їх широке застосування.

Для телекомунікацій особливо важливі фотоприймачі та випромінювачі, що працюють у діапазоні «вікон прозорості» атмосфери: 3–5 мкм і 8–12 мкм. Були виготовлені також інфрачервоні лазери на надгратках, які працюють у діапазоні 3–12 мкм. Це каскадні лазери, що працюють на внутрішніх і міжзонних переходах. Під час виготовлення інфрачервоних лазерів особливі вимоги ставляться до товщини шарів, яка повинна мати атомарну точність. Натепер їх можна виробляти тільки методом МПЕ.

**Основні особливості МПЕ.** Сутність методу МПЕ полягає в тому, що пучки атомів компонентів сполуки (або елементарного напівпровідника) спрямовуються у надвисокому вакуумі на нагріту підкладку, де й відбувається синтез сполуки й нарощування епітаксіального шару. Джерела пучків атомів – випарні комірки, у кожній з яких утримується свій матеріал. Основні елементи ростової камери схематично показано на рис. 2.33.

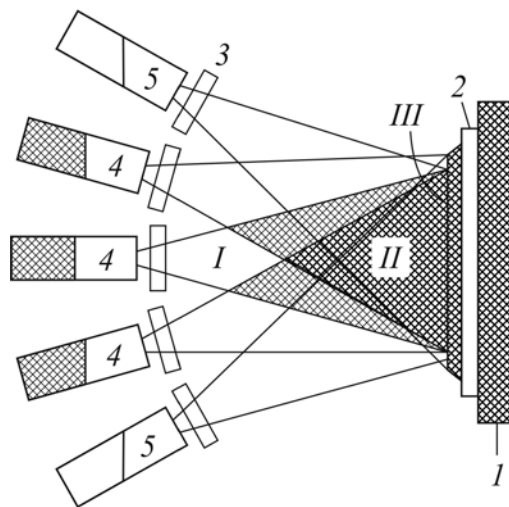


Рис. 2.33. Спрощена схема епітаксіального нарощування: I – зона генерації атомних пучків; II – зона змішування пучків; III – зона епітаксіального зростання

Схема на рис. 2.33 пояснює принцип епітаксіального нарощування. Тут 1 – джерело нагрівання підкладки 2; 4 – випарні комірки для компонентів нарощуваної сполуки (Ga, In, As, P і т. д.); 5 – комірка для випарювання легувальних елементів, що визначають тип провідності й значення електропровідності.



Випарних комірок у камері має бути стільки, скільки потрібно для нарощування шарів багатокомпонентних сполук (наприклад, GaAs, AlGaAs, InGaAs, InGaAsSbBi). Концентрації елементів у шарі, який нарощується, визначаються інтенсивністю пучків, а інтенсивність пучків задається температурою у випарних комірках.

Керуючи температурами комірок і підкладки, можна формувати шари заданої сполуки. Сполуку можна змінювати після завершення формування будь-якого шару на підкладці. Комірки характеризуються малою тепловою інерцією і швидко реагують на регулювання температури, тому можна різко змінювати концентрацію компонентів і рівень легування в структурах. За допомогою заслінок 3 можна в будь-який момент включати і виключати кожний з атомарних потоків, спрямованих на підкладку, що дозволяє досягати необхідного профілю зміни сполуки на межі шарів.

Більш детальну принципову схему камери для епітаксialного нарощування показано на рис. 2.34. Камеру виготовлено з неіржавійної сталі, під час роботи в ній підтримується тиск близько  $10^{-11}$  мм рт. ст. Кожна комірка 3 оточена кріоекранами 4, охолоджуваними рідким азотом (77 K), інші кріоекрани розташовані по периферії камери і служать для додаткового відкачування повітря.

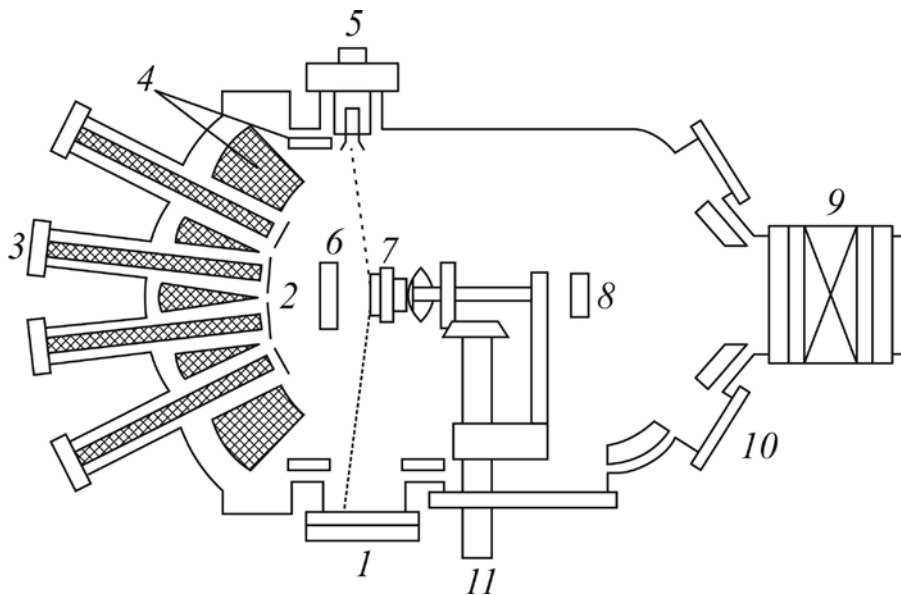


Рис. 2.34. Принципова схема установки для гетероепітаксії

Устаткування містить керовані заслінки окремих комірок 2 і основну (загальну) заслінку 6, підкладку на обертовій підставці 7, яка має також пристрій для її підігріву. Підвищення однорідності наростального шару досягається обертанням підкладки; воно передається від спеціального двигуна через вісь 11. Контроль вакууму здійснюється вимірником 8. У камері є оглядові вікна 10, вакуумний шлюз для зміни зразків 9, електронна гармата 5 і флуоресціювальний екран 1, призначений для контролю швидкості зростання, якості поверхні, орієнтації поверхні й значення сталої ґратки (безпосередньо під час епітаксії). Швидкість зростання – приблизно один моношар за секунду, тобто близько 1 мкм/год.

Основна перевага технології МПЕ – це можливість формування атомарно-гладких поверхонь шарів, що принципово важливо для наногетероструктурних приладів. Мікрофотографію двох шарів AlAs товщиною близько 2 нм (6 моношарів) у матриці GaAs показано на рис. 2.35. Зображення

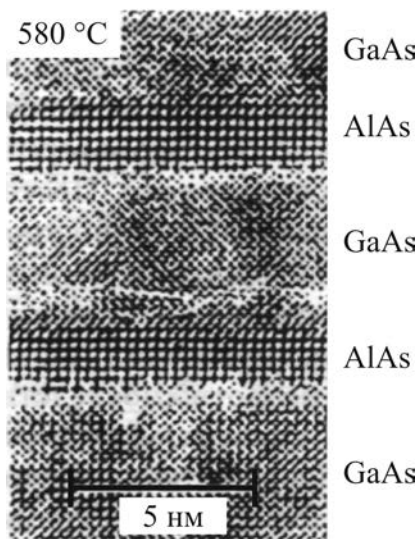


Рис. 2.35. Електронно-мікроскопічний знімок двох шарів AlAs (товщиною 6 моношарів) у матриці GaAs

ілюструє атомну точність поверхонь поділу.

Технологія МПЕ дозволяє одержувати різкі стрибки концентрації компонентів у шарах, уможливлює створення структур зі складним розподілом концентрації основних і домішкових елементів. Надвисокий вакуум у робочій камері запобігає забрудненню підкладки і наростальних шарів.

Низька температура вирощування за технологією МПЕ мінімізує дифузію в об'ємі, яка розмиває межі між шарами. Завдяки таким можливостям, як контроль і коригування зростання *безпосередньо в ході процесу*, діагностика зростання, точний контроль температури підкладки й осередків, комп'ютерне керування параметрами процесу, МПЕ відіграє головну роль у розвитку технології виготовлення напівпровідникових наногетероструктур.

### 3. Зондові методи створення наноструктур

Натепер сканувальна зондова мікроскопія (СЗМ) є одним з найбільш ефективних методів дослідження атомної структури і локальних властивостей поверхні. Метод ґрунтується на скануванні поверхні твердотільним зондом з тонким вістрям. Радіус кривизни вістря становить 10–20 нм, але в деяких пристроях він може бути меншим за 10 нм. Відстань від вістря зонда до поверхні в різних пристроях і за різних режимів роботи змінюється в межах 0,2–10 нм.

Під час дослідження поверхні *пасивними* зондовими методами зонд може взаємодіяти з поверхнею за допомогою тунельного струму шляхом теплообміну, використовуючи міжатомні, електричні або магнітні сили. Ці взаємодії покладено в основу функціонування різних видів *сканувальних зондових мікроскопів*: тунельного, атомносилового, теплового, мікроскопа на електростатичних силах, на магнітних силах та ін. У кожному разі локальна взаємодія зонда, що рухається над досліджуваною поверхнею, супроводжується специфічним сигналом. По сукупності сигналів, отриманих під час сканування, створюється *зображення* поверхні й одночасно може визначатися *поверхневий розподіл* досліджуваної величини, наприклад, електропровідності, діелектричної проникності, намагніченості, температури, напруженості електричного або магнітного поля. Метод СЗМ забезпечує високу роздільну здатність (аж до атомної).

Розроблені й широко застосовуються не тільки пасивні дослідження, але й *активні методи* спрямованого і контрольованого *впливу зонда на поверхню*, наприклад, за допомогою сильних електричних полів і досить густих електричних струмів біля вістря, локального масоперенесення, локальних хімічних реакцій тощо. На цих впливах ґрунтуються *зондові нанотехнології*, зокрема локальна модифікація поверхні, нанолітографія, надщільний запис інформації, дослідження механічних властивостей речовини та ін. Нанолітографія досягає своєї граничної роз-

дільної здатності, коли за допомогою зонда реалізується переміщення окремих атомів і закріплення їх у новому місці.

Способи і прийоми формування, модифікації і розміщення елементів нанометрових розмірів на поверхні підкладок за допомогою зондів з вістрям досить різні. Сучасний зондовий мікроскоп дозволяє реалізовувати десятки різних методів досліджень і технологічних операцій. Зондові технології обмежені граничною локальністю – можливістю такої взаємодії, що не пошкоджує поверхні під час її дослідження, а також візуалізацією нанотехнологічних операцій на поверхні з елементами меншими за 10 нм. Розвиток зондових методів відкриває перспективи створення елементів електроніки на основі окремих атомів і молекул. Недоліком усіх зондових технологій є поки що їх низька продуктивність.

Зондові методи дослідження і нанотехнологій застосовуються у діагностиці напівпровідникових структур, для дослідження процесів епітаксiального нарощування, для надчутливої сенсорики, у медицині, біології тощо. Далі описуються принципи роботи двох основних видів сканувальних зондових мікроскопів: тунельного й атомно-силового, наводяться типові приклади їх використання в нанотехнологіях.

**Сканувальний тунельний мікроскоп.** Натепер сканувальні тунельні мікроскопи (СТМ) й інші сканувальні зондові мікроскопи є основними аналітичними засобами в нанотехнологіях. В основу принципу дії СТМ покладено вимірювання тунельного струму через тонкий вакуумний проміжок між двома провідниками. Висока чутливість СТМ зумовлюється різкою залежністю тунельного струму від ширини потенціального бар'єра, тобто від відстані між зондом і елементом поверхні об'єкта.

Принципову схему СТМ показано на рис. 2.36. Для переміщення зонда вздовж трьох напрямків застосовуються п'єзодвигуни, що дозволяють керувати переміщеннями нанометрового масштабу. У робочому режимі відстань між зондом і зразком по вертикальній осі контролюється системою зворотного зв'язку. На двигун подається напруга зворотного зв'язку

і п'єзодвигун підводить зонд до поверхні зразка на таку відстань, за якої тунельний струм  $I_T$  досягає заданого значення. Типові значення тунельного проміжку  $d \sim 0,5 - 1$  нм, а значення струму  $I_T \sim 1 - 10$  нА.

Поверхня має атомний рельєф, на ній наявні дефекти й неоднорідності. Тому під час горизонтального сканування відстань між зондом і поверхнею змінюється, а отже,

має змінюватися і тунельний струм  $I_T$ . Над виступом, де зонд ближче до поверхні, тунельний струм буде більшим, над западиною він менший. Залежність струму від відстані є досить великою (експоненційною), і тому чутливість СТМ до змін рельєфу дуже висока.

У разі зміни тунельного проміжку на 0,1 нм тунельний струм змінюється на порядок, тому роздільна здатність по нормалі до поверхні становить близько 0,05 нм.

Приклад вістря зонда показано на рис. 2.37. Роздільна здатність у площині визначається якістю вістря зонда, а також залежить від вібрацій і акустичних шумів. Наприклад, для вістря з монокристала вольфраму з орієнтацією [111] кінчик має форму піраміди, що завершується 1–3 атомами. Якщо на кінці міститься 1 атом, СТМ забезпечує чисто атомну роздільну здатність, що дозволяє «бачити» окремі атоми. Більш широке вістря має мікрровиступи, і якщо хоча б один з них ближче до поверхні усього на 0,1 нм, то весь тунельний струм проходить саме через нього, тому атомна роздільна здатність також стає можливою.

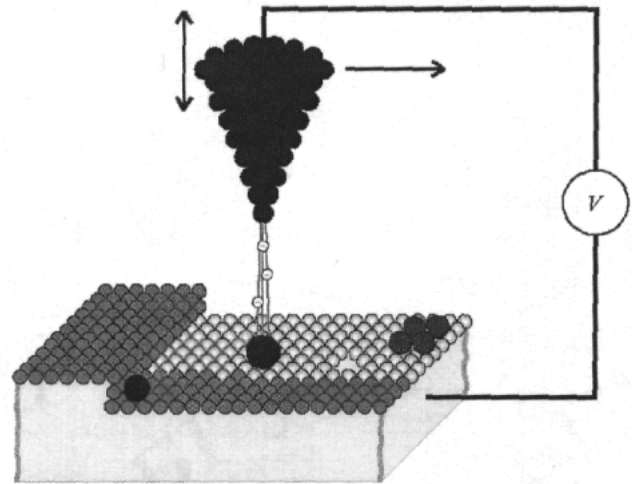


Рис. 2.36. Відносне розташування зонда й підкладки у тунельному мікроскопі

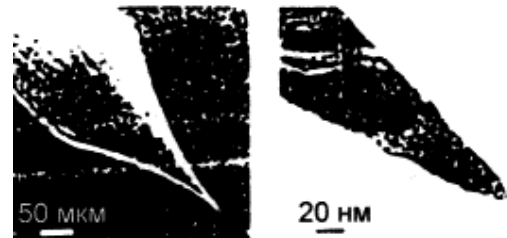


Рис. 2.37. Мікроскопічне зображення типового металевого зонда за двох різних збільшень

Істинно атомної роздільної здатності можна досягти у разі низьких температур і у високому вакуумі. У звичайних умовах досягається роздільна здатність порядку одного нанометра.

За допомогою СТМ можна досліджувати тільки *електропровідні поверхні* – метали, напівпровідники, надпровідники. Крім того, СТМ фактично реєструє не самі атоми, а розподіл густини електронних станів на поверхні зразка.

Натепер за допомогою сканувальних електронних мікроскопів (СЕМ) високої роздільної здатності також досягається атомна точність. Однак у СЕМ енергія електронів велика ( $10^3$ – $10^5$  eV), що створює дефекти на досліджуваній поверхні. Навпаки, у СТМ енергія тунельовальних електронів не перевищує декількох електрон-вольтів, тобто *менше від енергії хімічного зв'язку*, і тому досліджувана поверхня не пошкоджується. Крім того, у СТМ немає лінз, які спотворюють зображення в СЕМ.

Сканувальний тунельний мікроскоп широко використовують для дослідження поверхні напівпровідників. В об'ємі ідеального кристала всі валентні зв'язки насичені. Однак в атомах поверхневого шару є *обірвані (ненасичені)* зв'язки, що збільшує енергію поверхневого шару. Для зменшення цієї енергії поверхневі атоми перебудовуються таким чином, щоб кількість обірваних зв'язків скоротилася. У результаті на поверхні змінюється структура кристалічної ґратки: відбувається *реконструкція* поверхні. Оптимальному розміщенню атомів на поверхні відповідає мінімум поверхневої енергії.

За допомогою СТМ можна досліджувати поверхневі дефекти, діагностувати напівпровідникові епітаксціальні плівки, простежити процес зростання тонких шарів від моменту утворення на підкладці кристалітів-зародків до створення шару необхідної товщини. Це дозволяє з'ясувати особливості зростання за різних технологічних умов, підібрати оптимальні режими виготовлення як тонких плівок, так і нанорозмірних шаруватих структур.

Сканувальний тунельний мікроскоп дозволяє також маніпулювати атомами й молекулами. Зонд СТМ, будучи безпосередньо наближеним до поверхні (0,5–1 нм), взаємодіє з її атомами. Це дозволяє маніпулювати окремими атомами й молекулами, що містяться на поверхні твердого тіла.

Взаємодія між зондом і зразком або адсорбованою речовиною (зазвичай, водою) на поверхні зразка може відбуватися за допомогою одного з трьох механізмів: сил хімічного зв'язку між атомами, сил електричного поля й тунелювання електронів. У тунельному зазорі біля вістря створюються поля до  $10^8$  В/см, що достатньо для викидання атомів електричним полем – «польового випару». Крім того, під час зіткнення з атомами поверхні тунелювальні електрони викликають електронне або коливальне збудження молекул, що може супроводжуватися десорбцією, дисоціацією або зміною конфігурації молекул і навіть дозволяє синтезувати з двох окремих молекул одну.

Для горизонтального переміщення атомів за допомогою СТМ використовуються сили взаємодії зонда з атомами поверхні. Зонд міститься над обраним атомом на поверхні й підводиться до нього на таку відстань, щоб сила притягання атома до зонда виявилася достатньою для *проходження атома за зондом*. Далі зонд переміщується до заданого положення, і атом проходить за ним. Як приклад такого *атомного складання* можна навести «квантовий загін» для електрона. Такий загін із 48 атомів заліза на поверхні пластини кремнію показано на рис. 2.38. Радіус кільця з атомів заліза дорівнює 7,3 нм. Концентричні кільця усередині загону – це стоячі хвилі де Бройля для електрона, захопленого пасткою (загоном). Світлі кільця відповідають максимумам інтенсивності хвиль де Бройля (максимальної імовірності виявлення електрона).

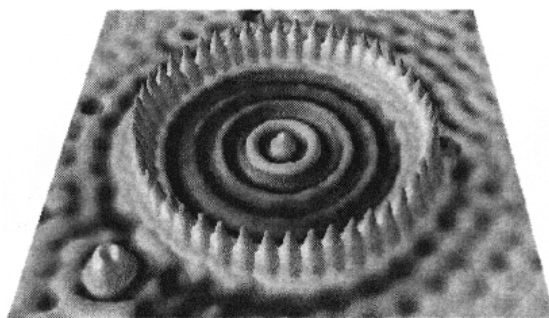


Рис. 2.38. Зображення штучного «загону» у СТМ

Крім горизонтального переміщення, можливі й інші види маніпуляцій окремими атомами і молекулами: дисоціація, синтез (утворення хімічних зв'язків між двома молекулами), зміна форми великих молекул і т. ін. Особливо слід відзначити можливість *масоперенесення з вістря зонда*. Цей процес можливий тільки в умовах високого вакууму, який дозволяє зберегти чистоту підкладки і вістря. За наявності поля напруженістю  $E \sim 10^9$  В/см поблизу поверхні стає можливою десорбція атомів або молекул у вигляді іонів навіть за кімнатної температури. Такі поля створюються біля вістря зонда за напруги близько 10 В.

**Атомно-силовий мікроскоп.** Під час використання СТМ спостерігалися відносно великі сили, які діють між зондом і поверхнею. Саме ця силова взаємодія зонда з поверхнею і використовується для отримання сигналу в атомно-силовому мікроскопі (АСМ). Зондовий атомно-силовий мікроскоп може працювати на основі будь-яких взаємодій – міжатомних, електричних, магнітних, теплових та ін. Є кілька різновидів АСМ, що працюють на основі різноманітних взаємодій.

У найпоширеніших АСМ використовуються міжатомні сили притягання і відштовхування. Для АСМ, що діє на міжатомних силах, провідність підкладки не має значення, а отже, можна досліджувати не тільки на електропровідних матеріалах (як у разі СТМ), але і на діелектриках, органічних і біологічних матеріалах. Тому АСМ більш універсальний, ніж СТМ, і знаходить більш широке застосування як у різних дослідженнях, так і у нанотехнологіях.

Принцип роботи АСМ показано на рис. 2.39. Поверхня зразка 1 сканується зондом 2. Зонд кріпиться на дуже чутливій до деформацій консолі 3, що називають *кантилевером*; основу кантилевера 4 скріплено з трикоординатним п'єзосканером – таким самим, як і у СТМ.

Використовують три режими роботи кантилевера: контактний, безконтактний, напівконтактний.

У *контактному режимі* під час зближення вістря зонда й поверхні



між ними виникає притягання, сила якого *зростає* зі зменшенням відстані. Але на деякій відстані, коли електронні хмари атомів починають перекриватися, сила електростатичного відштовхування електронних хмар у разі їх зближення експоненціально наростає і послаблює силу далекодіяного притягання. На відстані  $z_0 \sim 0,2\text{--}0,4$  нм обидві ці сили зрівноважуються.

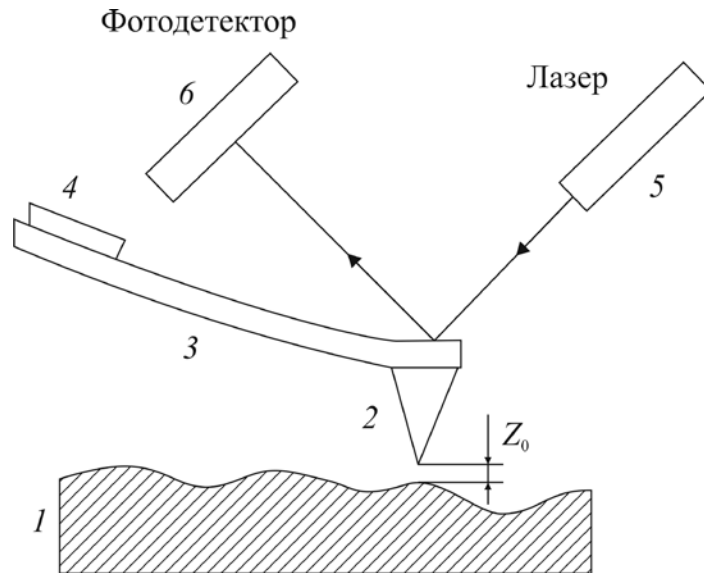


Рис. 2.39. Схема зондового датчика АСМ і оптичної реєстрації згинання кантилевера

Під час роботи *у контактному режимі* використовуються **сили відштовхування**, що переважають на малих відстанях (менших за 0,2 нм). У рівновазі кантилевера сила відштовхування компенсується силами, що притискають зонд до поверхні; почасти це пружна сила кантилевера. Контактний режим застосовують для дослідження поверхонь високої твердості й міцності. Недоліки контактного режиму – велика ймовірність пошкодження зонда й поверхні. Крім того, цей режим не забезпечує необхідної роздільної здатності. На практиці частіше використовують інші режими роботи АСМ.

У *безконтактному режимі* діють міжатомні **сили притягання**, що домінують на відстані від вістря до поверхні близько 5–10 нм. Між відстанями, що відповідають безконтактному режиму, залежність сили від відстані слабкіша, ніж у діапазоні сил відштовхування, тому в цьому режимі зі зміною відстані між вістрям і зразком кантилевер відхиляється значно менше, ніж у контактному режимі. Це знижує чутливість методу. Але безкон-

тактний режим має переваги – можливість роботи з м'якими й еластичними матеріалами (наприклад, біологічними), а також з матеріалами, властивості яких можуть змінюватися у разі торкання зонда (наприклад, напівпровідниковими кристалами й структурами). Слід зазначити, що якщо на поверхні є моношари води, то у контактному режимі АСМ створює зображення поверхні, а в безконтактному – зображення адсорбованого шару води на поверхні, тому зображення в двох режимах можуть бути різними.

Роздільна здатність АСМ є різною в різних режимах роботи. Оскільки сили взаємодії атомів вістря і поверхні дуже швидко зменшуються зі збільшенням відстані між ними, то вертикальна роздільна здатність обмежена тільки власними шумами системи детектування і тепловими флуктуаціями кантилевера. Вертикальна роздільна здатність може бути не меншою за 0,1 нм.

У горизонтальній площині роздільна здатність залежить від радіуса вістря зонда, відстані між зондом і поверхнею, сил взаємодії, пружності зразка й інших факторів. За допомогою АСМ отримано зображення кристалічних поверхонь з реальною атомною роздільною здатністю.

Атомно-силовий мікроскоп, як і СТМ, *застосовується у нанотехнологіях* як інструмент для локальних модифікацій поверхонь і нанолітографії. Таким чином, АСМ широко використовують як багатофункціональний аналітичний інструмент для дослідження і модифікації структури поверхонь, для вивчення розподілу приповерхневих силових і температурних полів, розподілів характеристик фізичних властивостей з нанометровою або навіть атомною роздільною здатністю.

Для дослідження й діагностики *напівпровідникових матеріалів* і структур використовують як СТМ, так і АСМ, але кожен прилад має свої переваги: СТМ забезпечує кращу роздільну здатність, ніж АСМ, хоча атомний масштаб роздільної здатності досягається і за допомогою АСМ. Атомно-силовий мікроскоп дає *зображення реальної поверхні*, сканувальний тунельний мікроскоп – *густину електронних станів*.

За допомогою АСМ не можна отримати інформацію про електронні властивості, що мало би велику цінність у прив'язці до топології поверхні. Для СТМ необхідні провідні підкладки; під час дослідження високоомних і напівізолювальних напівпровідників можуть виникнути труднощі – система зворотного зв'язку буде рухати зонд до торкання з поверхнею (щоб забезпечити необхідне для роботи мікроскопа значення тунельного струму). Тому структуру непровідних поверхонь можна досліджувати тільки за допомогою АСМ.

#### **4. Самоорганізація структур у нанотехнологіях**

Упорядковані самоорганізовані масиви квантових точок були отримані для якісних лазерних структур. Відповідно до теорії (див. підрозд. 1.3) квантові точки мають дискретний енергетичний спектр і високу густину станів. Використання квантових точок як активного середовища лазерів дає змогу отримати великий коефіцієнт підсилення, низький граничний струм і температурну стабільність лазера.

Протягом тривалого часу робилися спроби створити квантові точки й виготовити прилади на їх основі традиційними методами, наприклад літографією і селективним травленням структур із квантовими ямами. Відпрацьовувалася літографія з високою роздільною здатністю, однак квантових точок з дискретним атомноподібним спектром отримати не вдалося.

Необхідні квантові точки були отримані тільки після зміни технології типу «зверху вниз» на технологію типу «знизу вверх», коли стали використовувати ефекти самоорганізації під час епітаксialного нарощування гетероструктур. За певних умов у епітаксialному шарі, нарощуваному на кристалічну підкладку іншої речовини, утворюються упорядковані масиви квантових точок. Приклад такої квантової точки германію на поверхні кремнію показано на рис. 1.26.

На квантових точках, отриманих методом самоорганізації, уперше продемонстровано фізичні властивості, передбачені теоретично, зокрема, специфічну *дискретність* їх енергетичного спектра.

**Механізм процесу самоорганізації.** Процес самоорганізації під час епі-

таксіального нарощування є наслідком прагнення системи до зменшення енергії. Режим формування поверхневих структур визначається **неузгодженістю параметрів** кристалічної ґратки підкладки й нанесеного матеріалу, а також співвідношенням поверхневої енергії й енергії межі поділу цих матеріалів.

Експериментально встановлено, що в разі осадження атомів з газової фази на підкладку спостерігаються три основні механізми початкової стадії нарощування шару:

- 1) пошарове нарощування;
- 2) острівне нарощування;
- 3) проміжний механізм нарощування.

Перший механізм (Франка–Ван дер Мерве). Сталі кристалічної ґратки підкладки й шару, що осаджується на підкладку, майже збігаються. Тому осаджуваний матеріал змочує підкладку, відбувається пошарове **двовимірне** наростання (рис. 2.40, *а*).

Другий механізм (Фольмера–Вебера). Осаджуваний матеріал не змочує підкладку (матеріали, різні за властивостями, або з великою розбіжністю сталих кристалічних ґраток). Відбувається острівне (**три-вимірне**) нарощування. Осаджуваний матеріал стягується в наноострівці на поверхні підкладки (рис. 2.40, *б*).

Третій механізм – комбінований (Странського–Крастанова). Осаджуваний матеріал змочує підкладку, але спостерігається мала неузгодженість сталих кристалічних ґраток (декілька відсотків). У результаті спочатку плівка наростає пошарово, а потім структура трансформується в острівкову (рис. 2.40, *в*).

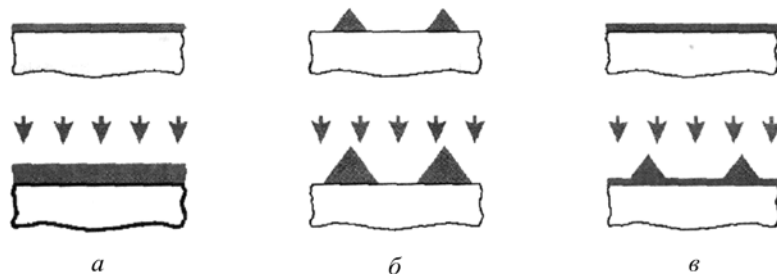


Рис. 2.40. Три механізми епітаксiального нарощування плівки: *а* – механізм Франка–Ван дер Мерве; *б* – механізм Фольмера–Вебера; *в* – механізм Странського–Крастанова

**Самоорганізація квантових точок.** Комбінований механізм на-  
рощування використовується для формування *масивів* квантових то-  
чок, наприклад квантових точок InAs у матриці GaAs (неузгодженість  
граток 7 %) або квантових точок германію в кремнієвій матриці (не-  
узгодженість – 4 %). На початковому етапі відбувається осадження  
матеріалу на підкладку, й утворюється змочувальний шар. Далі на  
ньому формуються тривимірні острівці. Кожна вертикальна атомна  
площина підкладки продовжується в об'ємі острівця, але через не-  
узгодження сталих ґраток обох матеріалів острівець стає напруженим  
(когерентно-напруженим).

Стала ґратки InAs більша від сталої  
ґратки GaAs. Під час осадження InAs на під-  
кладку GaAs спочатку формується шар InAs.  
Цей шар через неузгодженість ґраток –  
напружений (комірки начебто прагнуть  
вигнутися). У міру збільшення товщини  
шару пружна енергія зростає, зв'язки між  
атомами шару починають рватися, деякі  
атоми частково звільняються. Відбувається  
перерозподіл осаджуваного матеріалу й ут-  
ворюються тривимірні острівці (рис. 2.40, в).  
Після утворення острівця ґратка InAs част-  
ково розпрямляється і за рахунок цього  
виходить вигреш в енергії. Утворення три-  
вимірних острівців починається після  
осадження приблизно двох шарів InAs.

Після осадження чотирьох моношарів створюється щільний масив  
острівців правильної форми. Якщо на острівці InAs знову наростити GaAs,  
то регулярно розміщені квантові точки InAs (вузькозонний напівпро-  
відник) будуть уміщені в матрицю GaAs (широкозонний напівпровідник).

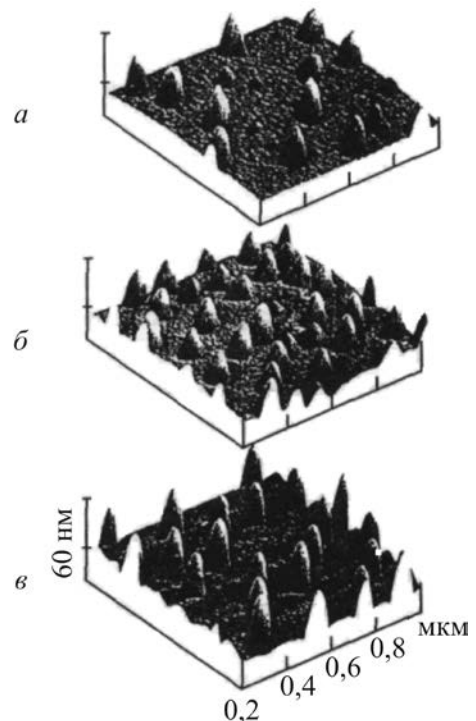


Рис. 2.41. Самоорганізовані квантові  
точки германію на поверхні кремнію,  
нарощені за температур:  
а – 600 °С; б – 700 °С; в – 750 °С

Аналогічне формування масивів острівців спостерігається також у системах Si–Ge, InAs–InP, AlInAs–AlGaAs, PbSe–PbTe і в ряді інших.

**Розмір і форма острівців.** Для заданих умов зростання існує певний розмір острівців, що відповідає мінімуму енергії системи. Збільшення або зменшення розмірів острівців зумовлює збільшення енергії. Більшість острівців має однаковий розмір, що залежить від умов вирощування. Приклад реалізації самоорганізованого масиву квантових точок показано на електронній фотографії (рис. 2.41).

Острівці мають *кристалографічні грані* – поверхні з малою поверхневою енергією. Наприклад, на підкладці GaAs з орієнтацією (100) рівноважна форма острівців InAs – це пірамідки з квадратом у основі.

Коли відстань між острівцями стає порівнянною з розмірами острівців, починається їх пружна взаємодія, зумовлена проникненням у підкладку напруження, створюваного острівцями. Взаємодія острівців на поверхні – це завжди їх відштовхування, що забезпечує стійкість масиву острівців. На пружних анізотропних поверхнях (100) острівці утворюють квадратну сітку.

Для застосування масиву острівців у приладах необхідно забезпечити його однорідність за формою, взаємним розміщенням і розмірами острівців, а також достатню поверхневу щільність острівців. Наприклад, для лазерних структур потрібна щільність острівців близько  $10^{11}$  см<sup>2</sup>. Це означає, що на квадратному мікроні розміщено тисячу квантових точок.

Регулюванням умов вирощування можна змінювати розміри острівців і їх поверхневу щільність. Наприклад, з підвищенням температури підкладки збільшується розмір основи острівця, зменшуються його висота й поверхнева щільність. Ці параметри залежать також від тиску пари арсену й інших умов вирощування. Оптимальні умови формування острівців визначають експериментально. Існують мінімальний і максимальний розміри острівців, за яких їх можна розглядати як квантові точки. Для системи InAs–GaAs ці розміри становлять 4 і 20 нм.

Мінімальний розмір визначається тим, що квантова точка повинна мати хоча б один енергетичний рівень; а максимальний розмір визначається необхідністю виконання умови  $E_2 - E_1 \gg k_B T$ .

Інакше кажучи, нагромадження енергії у напруженому стані в міру збільшення товщини плівки неминуче веде до утворення острівців, що знижують загальну енергію в системі. Таке перетворення відбувається під час епітаксії у режимі Странського–Крастанова, коли утворюються самозбирані нанокристалічні епітаксіальні острівці на монокристалічній підкладці. Перехід від двовимірного пошарового зростання суцільної плівки до тривимірного вирощування острівців ( $2D \rightarrow 3D$  перехід) відбувається, коли міжатомні відстані в кристалічних ґратках осаджуваного матеріалу більші, ніж у ґратках підкладки. Острівна структура енергетично більш сприятлива для релаксації механічного напруження, ніж шарувата.

**Вертикальні масиви квантових точок.** Ці структури найбільш ефективні для оптоелектроніки. Якщо перший шар квантових точок-острівців закрити декількома моношарами матричного матеріалу й знову осаджувати матеріал острівців, то нові острівці – квантові точки – будуть формуватися строго над острівцями попереднього шару. Через різницю сталих кристалічних ґраток матриці й осаджуваного матеріалу простір над острівцями виявляється напруженим. Наприклад, у матриці GaAs над острівцем InAs створюється максимальне розтягання. Оскільки атоми індію мають більший радіус, ніж атоми галію, то під час осадження атоми індію притягуються до ділянок поверхні GaAs з максимальним розтяганням, тобто до ділянок над «загоєними» острівцями попереднього шару.

Так створюють вертикальні масиви квантових точок для приладових структур. Регулюючи товщину обкладених шарів GaAs, можна сформувати тунельно-зв'язані й електронно-зв'язані квантові точки у вертикальних масивах.

**Створення квантових ниток самоскладанням.** У системі, утвореній матеріалами з *погодженими* параметрами ґраток, режим вирощу-

вання визначається тільки співвідношенням поверхневої енергії і енергії межі поділу. Якщо сума поверхневої енергії епітаксiальної плівки і енергії межі поділу менша, ніж поверхнева енергія підкладки (тобто осаджуваний матеріал змочує підкладку), то відбувається пошарове зростання плівки в режимі Франка–Ван дер Мерве, коли формуються однорідні когерентні й напружені надгратки.

Цей режим придатний також і для створення квантових ниток, що самоорганізуються на віцінальних поверхнях кристалів. *Віцінальними* називають поверхні, які не є рівноважними для кристала. Зазвичай ці поверхні злегка розорієнтовані відносно площини кристала. На практиці найчастіше використовують розорієнтацію відносно площин (001) і (311).

Основні етапи формування методом самоскладання вбудованих квантових ниток з використанням віцінальної поверхні кристала показано на рис. 2.42. Підготовлена віцінальна поверхня складається з однакових дистанційно розміщених терас, площина яких збігається з однією з площин кристала. Висота кожної тераси відповідає одному моношару.

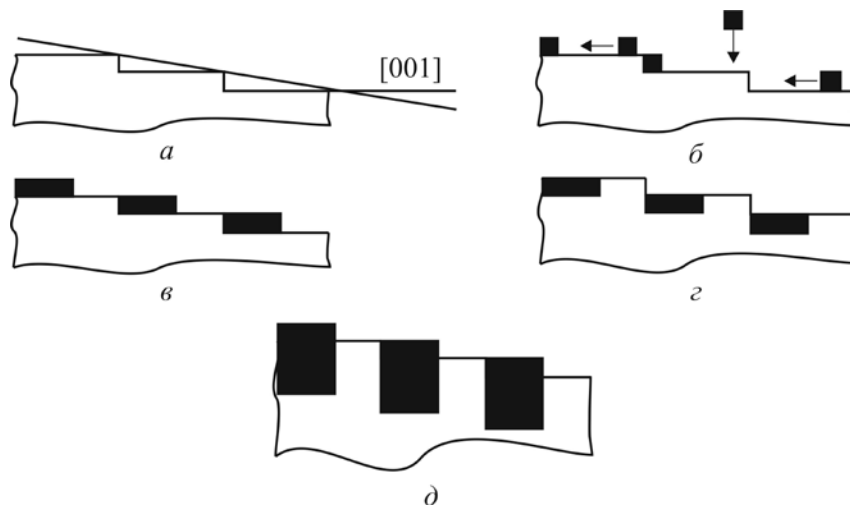


Рис. 2.42. Створення квантових ниток самоскладанням у процесі епітаксiального зростання на віцінальній поверхні: *а* – підготовлена віцінальна поверхня; *б* – нанесення матеріалу нитки; *в* – нанесення половини моношару матеріалу нитки; *г* – додавання матеріалу підкладки до повного моношару; *д* – вбудовані квантові нитки

Створення квантових ниток починається з нанесення того матеріалу, з якого буде формуватися нитка. Температуру підкладки вибирають



таким чином, щоб забезпечити достатню дифузійну рухливість атомів матеріалу нитки, який осаджується на поверхню підкладки. Новим атомам енергетично більш вигідно прикріплюватися до сходинки тераси, ніж розміщуватися на її поверхні.

Кількість осаджуваного матеріалу становить лише частку від кількості, потрібної для покриття підкладки суцільним моноатомним шаром. Це треба для того, щоб залишити місце на терасі для заповнення матеріалом підкладки після припинення подачі матеріалу нитки. Наступне нанесення матеріалу підкладки продовжується до повного відновлення терас, які стають більшими на один моноатомний шар. Нанесення матеріалу нитки, а потім підкладки, повторюють кілька разів, забезпечуючи, таким чином, створення квантової нитки, вбудованої у підкладку.

## 5. Напівпровідникові гетероструктури

Гетеропереходи відіграють провідну роль у сучасній мікро- та нанотехнологіях напівпровідників. Є різні можливості створення  $p$ - $n$ -переходів у напівпровіднику, але всі вони зазвичай реалізуються в одному й тому самому матеріалі, легованому по-різному (акцепторами і донорами). Такі переходи називають *монопереходами*.

**Гетеропереходи** виникають за умови контакту *двох різних за хімічним складом напівпровідників*. На такому контакті спостерігається ступінчаста зміна ширини забороненої зони. У разі низки гетеропереходів (гетероструктури) у матеріалі змінюються фундаментальні властивості: зонна структура, ефективні маси носіїв заряду, їх рухливість, фізико-хімічні й оптичні властивості.

В ідеальному гетеропереході на межі поділу немає дефектів і граничних станів. Гетеропереходи можуть бути різкими й плавними, ізотипними ( $p$ - $p$  і  $n$ - $n$ -гетеропереходи) й анізотипними ( $p$ - $n$ -гетеропереходи).

Можливість виготовлення монокристалічних гетеропереходів, тобто контактів різних за хімічним складом напівпровідників, здійснених *в одному монокристалі*, пов'язана з розвитком технологічних методів

епітаксійного нарощування шарів напівпровідникових кристалів (утворення однаково орієнтованих шарів кристалів однієї речовини на поверхні іншої речовини).

**Гетероструктурою** називається комбінація декількох гетеропереходів в одній монокристалічній структурі, що складає частину напівпровідникового приладу. У разі великої кількості шарів кристалів, що чергуються, формується планарна періодична структура, яку називають надграткою. Характерні розміри шарів у гетероструктурах і надгратках – нанометри, і тому напівпровідникові прилади на них належать до нового покоління приладів в електроніці – **наноелектронних**.

Натепер отримано багато напівпровідникових структур іншого типу, які також мають розміри порядку нанометрів. Тому надгратка є лише одним прикладом планарної (двовимірної,  $2D$ ) **наноструктури**. Іншим прикладом двовимірних наноструктур є **квантова яма** (див. підрозд. 1.3). Цю назву слід розуміти в такому сенсі: через малі розміри структури енергетичний спектр електронів у квантовій ямі квантується.

Отримані одновимірні ( $1D$ ) кристалічні наноструктури називають **квантовими нитками** (інакше – *инурами, дротами, проводами*). Реалізовано також і «нульвимірні» ( $0D$ ) кристаліти нанометрових розмірів, які називають **квантовими точками**. Комбінуючи різні напівпровідники, можна створити й інші цікаві структури, наприклад, структури з багатьма квантовими ямами.

Для напівпровідникової мікрохвильової електроніки найбільш значущими є транзистори й генераторні лавинно-пролітні діоди з гетеропереходами та діоди Ганна, що містять модульовано-леговані гетероструктури. Вони дозволяють отримати високорухливий двовимірний електронний газ. На цій основі створюють польові й біполярні НВЧ-транзистори.

Натепер розроблені і розробляються безліч НВЧ-приладів з необхідним для високої рухливості електронів квантовим розмірним ефектом. У техніці виготовлення і контролю форми розриву зон досягнуто великого прогресу. Наприклад, у добре вивченій системі GaAs–GaAlAs прошарок між

GaAs і GaAlAs може бути моноатомним, що було показано експериментально за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії.

Створення різких інтерфейсів накладає жорсткі обмеження на умови вирощування – такі як чистота вихідних матеріалів, температура підкладки й багато інших умов. Однак у кінцевому підсумку якість інтерфейсу між двома різними матеріалами *A* і *B*, названого гетеропереходом, визначається їх хімічними й фізичними властивостями. Найбільш важливим фактором є різниця сталих кристалічних ґраток. Якщо сталі ґраток однакові, то всім атомам матеріалу *A* легко підлаштуватися до всіх атомів матеріалу *B*. Таке підлаштування ґрат називається *псевдоморфним зростанням*, що вкрай потрібно для досягнення високої якості гетеропереходів. Є всього кілька систем, у яких сталі ґраток дуже близькі.

Залежність ширини забороненої зони від параметрів ґраток для кристалів типу алмазу й для напівпровідників  $A^{III}B^V$  показано на рис. 2.43. Затінені вертикальні ділянки охоплюють групи напівпровідників із близькими за значенням сталими ґраток, але з різною шириною заборонених зон. Це вкрай сприятливо для реалізації гетеропереходів з керованим розривом зон.

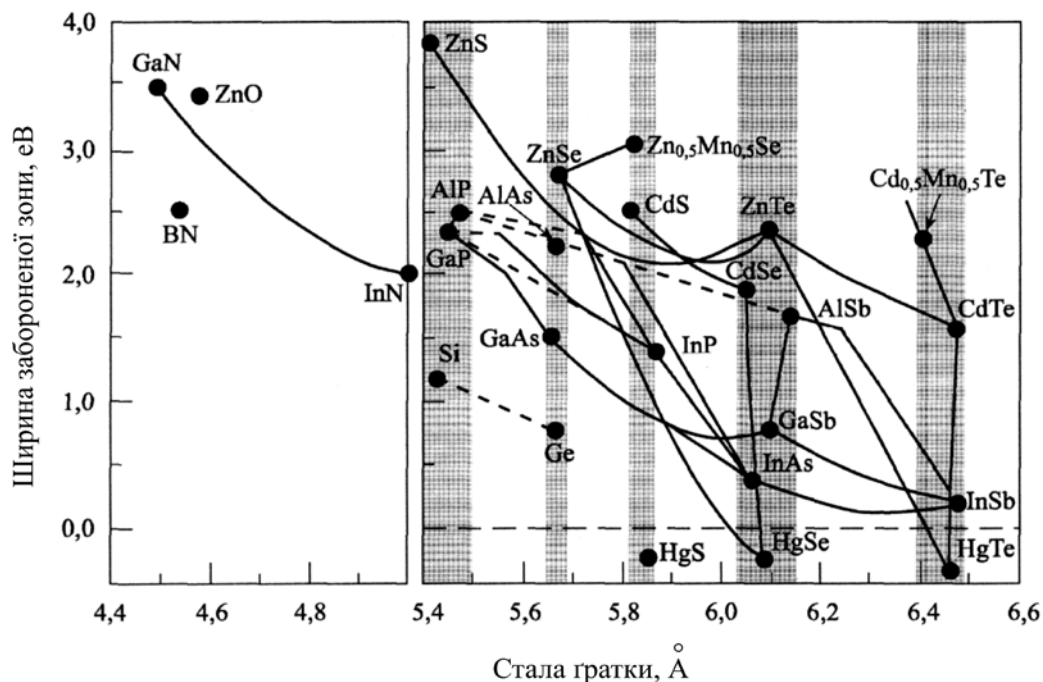


Рис. 2.43. Графік залежності енергії забороненої зони за низької температури від сталих ґратки для напівпровідників зі структурою алмазу й цинкової обманки