

Д.А. Усанов, Р.К. Яфаров

Усанов Д.А., Яфаров Р.К.

Исследование самоорганизации нанокристаллитов в плазме СВЧ газового разряда низкого давления: Учеб. пособие для студ. фак. Нано- и биомедицинских технологий. – Изд-во Сарат. ун-та, 2006.- 23 с.: ил.

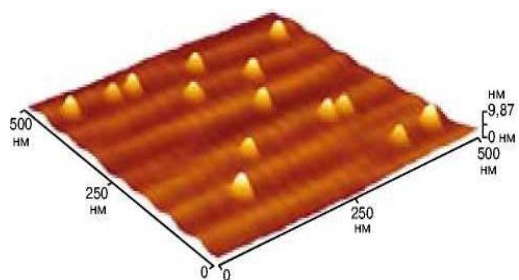
Исследование самоорганизации нанокристаллитов кремния в плазме СВЧ газового разряда низкого давления.

Учебное пособие
для студентов факультета нано- и биомедицинских технологий

Учебное пособие представляет собой руководство к практическим занятиям по курсу «Физика полупроводников». Содержит расширенное описание материала, знание которого необходимо при выполнении лабораторной работы по исследованию режимов получения полупроводниковых самоорганизованных нанокристаллитов (квантовых точек) в плазме СВЧ газового разряда низкого давления.

Для студентов, обучающихся по направлению «Электроника и микроэлектроника», специальностям «Физика твердого тела», «Физика», «Медицинская физика», «Материалы и компоненты твердотельной электроники», «Микроэлектроника и полупроводниковые приборы», «Микроэлектроника и твердотельная электроника», «Нанотехнологии в электронике».

Рекомендуют к печати
Кафедра физики твердого тела физического факультета
Саратовского государственного университета



УДК 621.921.34

Издательство Саратовского университета

2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	5
1.1. Классические и квантовые законы движения электронов.....	5
1.2. Размерное квантование энергии электронов.....	7
1.3. Формирование квантовых точек.....	10
2. Практическая часть.....	15
2.1. Описание экспериментальной установки.....	15
2.2. Методики экспериментальных исследований самоорганизации нанокристаллитов кремния в плазме СВЧ газового разряда низкого давления.....	17
2.3. Обсуждение результатов.....	21
2.4. Порядок выполнения работы.....	27
Список литературы.....	28

Введение

Термин «квантовые точки» или «искусственные атомы» получили кристаллы сверхмалых размеров (около 10 –20 нм), состоящие из 10^3 - 10^5 атомов, в которых, как в отдельных атомах, проявляются квантовые, то есть дискретные, свойства электронов. Подобно настоящему атому, квантовая точка может содержать один или несколько электронов. Если один электрон, то это как бы искусственный атом водорода, если два – атом гелия и т.д. Физические свойства таких нанокристаллов могут принципиально отличаться от массивных кристаллов, например вещество с металлическими свойствами только за счет уменьшения размеров может перейти в диэлектрическое состояние. Наноструктуры с размерным квантованием, созданные искусственно в твердом теле, к которым кроме квантовых точек относят также квантовые ямы, квантовые нити и квантовые сверхрешетки, стали в последнее время объектами интенсивного исследования. Интерес к ним существует уже не только теоретический, но и практический. Это связано с тем, что совсем недавно была показана принципиальная возможность создания приборов на основе этих квантовых объектов, например лазеров с параметрами лучшими, чем у существующих в настоящее время.

С начала 1990-х годов интерес исследователей все больше перемещается на гетероструктуры с квантовыми точками (КТ), особенно после того, как была выяснена возможность самоорганизованного роста массивов бездефектных включений нанокристаллов одного полупроводникового материала в матрице другого. В настоящее время основными направлениями технологических исследований в этой области являются разработка методов получения КТ заданного размера, повышение их однородности и поверхностной концентрации.

Целью работы является изучение закономерностей самоорганизации кремниевых нанокристаллитов в плазме СВЧ газового разряда низкого давления на некристаллических подложках.

1. 1. Классические и квантовые законы движения электронов.

В классической физике энергию свободного электрона E можно записать в виде

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_0}, \quad (1)$$

где V — скорость электрона, p — его импульс, а m_0 — масса. Свободный электрон, согласно этой формуле, может иметь любую энергию.

В классической физике электроны, как и все другие частицы, движутся по траекториям, которые можно рассчитать с помощью уравнений Ньютона. Электроны имеют массу m и электрический заряд e . В области, где есть электромагнитное поле, они движутся ускоренно, а там, где поля нет, движение равномерное и прямолинейное. В любом случае, задавая начальную координату и импульс (или скорость), можно вычислить траекторию. Так, например, с помощью классических уравнений движения рассчитываются электронные траектории в кинескопе или магнетроне.

В квантовой физике накладывается ограничение на точность, с которой могут быть заданы начальная координата и импульс частицы. Если координата частицы известна с точностью Δx , то ее импульс можно определить не точнее, чем

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x}.$$

Это знаменитое соотношение неопределенностей Гейзенберга. Величина $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг \cdot с называется постоянной Планка или квантом действия. Согласно соотношению неопределенностей, очень точное задание координаты электрона Δx приводит к большой неопределенности импульса Δp и, значит, направление, по которому будет двигаться электрон, предвидеть невозможно. Можно говорить о распределении частицы в пространстве и о вероятности этого распределения. Величина, описывающая это распределение, получила название Ψ - функции или волновой функции. Ее квадрат $|\Psi|^2$ определяет вероятность обнаружить частицу в той или иной области, точнее, вероятность обнаружить частицу в интервале Δx равна

$|\Psi|^2 \Delta x$. Волновая функция — это основная характеристика квантовой системы. Она содержит полную информацию об электронах или других частицах в атоме, молекуле, кристалле.

Согласно квантовой механике, не только волны проявляют свойства частиц, как впервые предположил М. Планк, но и микрочастицы проявляют волновые свойства, которые характеризуются длиной волны частицы, называемой волной де Бройля

$$\lambda_e = h/(2m_e E)^{1/2},$$

где m_e — эффективная масса частицы, E — ее кинетическая энергия, $h = 2\pi \hbar$.

Масса электрона в кристалле m_e , называемая эффективной массой и имеющая смысл параметра связи между энергией и квазиимпульсом, как правило, в полупроводниках много меньше массы свободного электрона m_0 . По этой причине длина волны де Бройля в полупроводниках велика. Например, в GaAs эффективная масса электронов в зоне проводимости $m_e = 0,07m_0$, а кинетическая энергия теплового движения $E \sim 0,025$ эВ и, следовательно, $\lambda_e \sim 8$ нм. Для дырок в валентной зоне $m_h = 0,5m_0$. Поэтому длина волны де Бройля для дырок составляет около 3 нм.

Благодаря волновым свойствам электрон может испытывать интерференцию, проникать через узкие щели и барьеры, но вместе с тем сохраняет признаки обычной частицы имея определенную массу и заряд.

В квантовой физике существенным является положение, по которому в состоянии с одной энергией может находиться не более двух электронов с разными спинами — так называемый принцип Паули. Тогда если в структуру мы каким-либо образом добавляем электроны, они будут распределяться по состояниям с увеличивающейся энергией. Для характеристики электронов в кристаллах вводится понятие плотности состояний g , которая определяется как число состояний N для электронов, приходящееся на единичный интервал энергий,

$$g = \frac{dN}{dE}.$$

1.2. Размерное квантование энергии электронов

Другим проявлением чисто квантовой природы электрона является квантование его энергии, когда движение происходит в ограниченной области. Это, так называемый, эффект размерного квантования, который состоит в том, что ограничение движения частицы в пространстве в каком-либо направлении стенками потенциальной ямы приводит к квантованию соответствующей компоненты ее кинетической энергии: она перестает изменяться непрерывно, как в классической механике, а принимает только строго определенные дискретные значения. Эффект размерного квантования становится существенным, когда ширина потенциальной ямы a соизмерима с λ_e . При этом электрон не бежит в ограниченной области, как классическая частица. Если он заперт в атоме, молекуле или любой потенциальной яме, то волновая функция Ψ представляет стоячую волну. Стоячие волны, описывающие электронные состояния в яме, — это синусоиды, обращающиеся в точках $x = 0$ и $x = a$ в нуль:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} n, \quad (2)$$

где n — номер квантового состояния, a — размер ямы. На рис. 1 изображены три такие функции, соответствующие $n = 1, 2, 3, \dots$. Электронная плотность в яме распределяется неравномерно, есть максимумы и минимумы плотности вероятности. Из формулы (2) следует также, что длины волн Ψ - функций, описывающих электронные состояния с различными n , удовлетворяют условиям $\lambda_n/2 = a/n$, то есть в яме укладывается целое число полуволен.

Разрешенные уровни энергии электрона, находящегося в потенциальной яме, можно определить из решения уравнения Шрёдингера.

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2. \quad (3)$$

Из этого выражения следует, что минимальная энергия частицы, находящейся в яме, не может быть равной нулю; она увеличивается с уменьшением размера

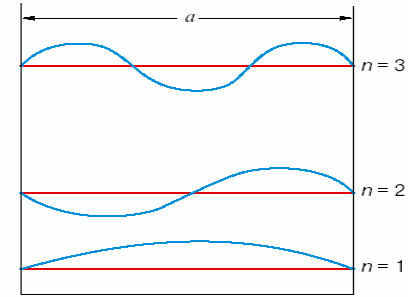


Рис.1. Волновые функции и уровни энергии частицы, находящейся в бесконечно глубокой потенциальной яме. Показаны три нижних энергетических уровня и три волновые функции

структуры a как $1/a^2$. Всегда существует так называемая энергия нулевых колебаний, которая, согласно формуле (3), равна $n^2 \hbar^2 / (2ma^2)$. Воспользовавшись выражением (3), определим порядок величины первого уровня в реальной квантовой яме. Если ширина ямы равна 5 нм, то, согласно (3), имеем $E_1 = 0,02$ эВ. Электронная масса в кристалле может существенно отличаться от массы свободного электрона $m = 10^{-27}$ г. В типичной ситуации эффективная масса в квантовой яме в десять раз меньше массы свободного электрона. Тогда при той же ширине ямы получим $E_1 = 0,2$ эВ. Эта величина и определяет характерный масштаб электронных энергий в квантовых структурах.

Выражение (3) определяет квантованные положения дна подзон с непрерывным для движения в плоскости x, y энергетическим спектром. В плоскости x, y электроны движутся свободно и соответствующие компоненты их энергии не квантуются. Об ансамбле таких электронов говорят как о двумерном электронном газе, а гетероструктуры с такими областями называют гетероструктурами с квантовыми ямами.

Плотность состояний двумерных электронов определяется выражением

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{m}{\pi \hbar^2}$$

и не зависит от энергии.

В структуре с двумерными электронами можно изготовить одномерные каналы, называемые обычно квантовыми нитями, в которых электрон может двигаться только вдоль одного направления. Плотность электронных состояний в квантовой нити пропорциональна

$$\frac{1}{E^{1/2}}$$

При ограничении в этом направлении получаются так называемые квантовые точки, то есть область полупроводника с обычным размером 5—20 нм по всем трем направлениям. В таком полупроводнике существуют уровни энергии для электрона, подобные атомным.

Квантовую точку можно рассматривать как куб со сторонами $a_x = a_y = a_z$ и бесконечно высокими потенциальными стенками. Энергетический спектр квантовой точки дается в этом случае суммой выражений вида (3) по каждому направлению. Принципиальное отличие энергетического спектра квантовой точки от спектра квантовой ямы состоит в том, что он полностью дискретный, как в атомах.

На энергетический спектр КТ, естественно, влияют размеры и форма потенциальной ямы, которые определяются размерами и формой кластеров и распределением химического состава внутри них, а также некоторые другие факторы. В реальных квантовых ямах и точках обычно имеется небольшое число уровней квантования.

Существуют предельные размеры кластеров, при которых они проявляют квантовые свойства. Их минимальный размер определяется условием, чтобы в КТ существовал хотя бы один уровень. Максимальный размер определяется условием: чтобы расстояние между первым и вторым уровнями в КТ было больше энергии теплового движения носителей заряда.

Нанометровый масштаб, определяющий характерный размер структур, в которых проявляется размерное квантование, дал название электронике таких структур — наноэлектроника.

1.3. Формирование квантовых точек.

В течение длительного времени во всем мире предпринимались попытки изготовления квантовых точек и приборов на их основе «традиционными способами», например, путем селективного травления структур с квантовыми ямами, роста на профилированных подложках, конденсации в стеклянных матрицах и др. При этом приборно – ориентированные структуры так и не были созданы, а принципиальная возможность реализации атомноподобного спектра плотности состояний в макроскопической полупроводниковой структуре не была продемонстрирована в явном виде.

Качественные прорыв в данной области связан с использованием эффектов самоорганизации наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах. Под самоорганизацией понимается самопроизвольное возникновение упорядоченных макроскопических структур из менее упорядоченной среды. В основе процесса самоорганизации лежит свойство неравновесных физических систем при приближении к термодинамическому равновесию переходить в состояние, в котором свободная энергия системы, то есть та часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу, минимальна.

Пусть на поверхности монокристалла из материала А осажден тонкий однородный слой материала В. Если условия осаждения обеспечивают установление термодинамического равновесия, то в слое В возникнет атомная структура и он примет форму, при которой свободная энергия системы будет минимальна. Важнейшими факторами, определяющими конечный результат процесса самоорганизации, являются рассогласование постоянных решеток А и В, создающее упругие напряжения в системе и повышающие ее внутреннюю энергию, толщина слоя, свободные энергии поверхности подложки, границы раздела и осаждаемого слоя, граней и ребер кристаллических кластеров, которые могут образоваться, и некоторые другие. При определенных значениях параметров, характеризующих эти факторы, может образоваться однородный по структуре и толщине слой материала В, повторяющий структуру подложки (эпитаксиальный слой). При других значениях

параметров может оказаться энергетически более выгодным, чтобы материал В образовал массив напряженных трехмерных кластеров определенных размеров и формы или собрался в один большой кластер.

При осаждении из паровой фазы наблюдаются три типа начальной стадии роста слоя на подложке (рис. 2, а—в):

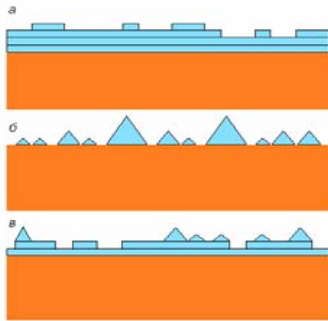


Рис. 2. Механизмы самоорганизованного роста тонкого слоя на поверхности монокристалла: а - двумерный (послойный), б - трехмерный (островковый), в - промежуточный механизм роста (механизм Странского и Крастанова)

а) послойный (двумерный) рост слоя. Он происходит, если материал В смачивает подложку, то есть обладает большим сцеплением с ней, и его постоянная решетки мало отличается от постоянной решетки материала А (механизм Франка-ван дер Мерве);

б) островковый (трехмерный) рост слоя. Он имеет место при плохом смачивании (механизм Фолмера – Вебера);

в) промежуточный механизм роста (механизм Странского - Крастанова), когда сначала происходит послойный рост слоя В, который при некоторой толщине смачивающего слоя сменяется островковым ростом. Этот механизм наблюдается при наличии смачивания и значительном рассогласовании решеток А и В (несколько процентов).

Движущей силой образования островков, а не плоского слоя является стремление системы к минимуму энергии. При несовпадении параметров решетки возникают упругие деформации, как возникающего островка, так и подложки. Если в процессе роста поверхность остается плоской (пунктир на рис. 3а), то энергия упругой

деформации растёт, а энергия поверхности не изменяется. При определенной толщине (обычно несколько монослоев) такая ситуация становится энергетически невыгодной. Минимуму энергии системы будет соответствовать образование трехмерных островков-пирамидок (стрелки на рис. 3а), в которых основание будет сильно деформировано на подложке, но деформация будет убывать по мере удаления от подложки к вершине пирамидки.

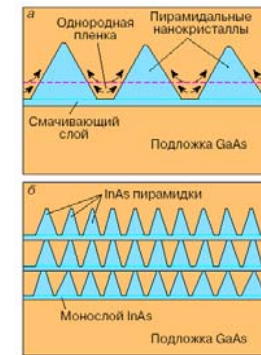


Рис.3. а - образование пирамидальных островков InAs в результате трансформации плоских слоев этого полупроводника (пунктир), выращиваемых на подложке GaAs с отличающимися параметрами решетки; б - система связанных вертикально квантовых точек InAs на подложке GaAs

Таким образом, движущей силой образования квантовых точек в процессе самоорганизации является уменьшение энергии деформации. Так, если на подложке из арсенида галлия растить слой арсенида индия, параметры решетки которого больше, то возникнут упругие напряжения, приводящие к росту островков (квантовых точек) InAs на поверхности GaAs. Поверхность покрывается пирамидками InAs с размерами в несколько десятков ангстрем. Оказывается более выгодным формирование островков по сравнению с однородно-напряженной поверхностью. Рост пирамид происходит до полного снятия упругого напряжения на вершине пирамиды.

Образование согласованно-напряженных островков на поверхности зависит от двух параметров: рассогласования решеток и количества осажденного на поверхность материала. Минимум энергии соответствует образованию одинаковых

по размеру и форме островков. Таким способом удастся вырастить не только монослой пирамид на поверхности арсенида галлия, но и последовательные слои, как это показано на рис. 3б. При этом вершины пирамид являются зародышами образования пирамид в новом слое.

Периодически фасетированные поверхности дают возможность прямого получения квантовых проволок, когда рост материала В, осаждаемого на поверхность материала А, происходит в «канавках» (рис. 4).

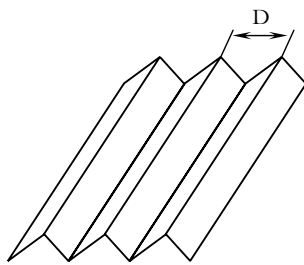


Рис.4. Схема периодически фасетированной поверхности для прямого получения квантовых проволок

Для получения гетероструктур с СКТ используются два основных метода: метод молекулярно-пучковой эпитаксии и метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. В методе молекулярно-пучковой эпитаксии структуры получают направленным испарением в сверхвысоком вакууме компонентов структуры (Ga, In, As и др.), которые конденсируются на подложке, нагретой до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$. Весь процесс изготовления структуры полностью автоматизирован и управляется компьютером. Важным достоинством этого метода является возможность очень точной регулировки состава материалов на подложке, контроля толщины слоев начиная с одного монослоя, а также, что очень важно при получении СКТ, контроля перехода от двумерного к трехмерному росту. Контроль осуществляется посредством непрерывного наблюдения дифракции электронов от поверхности структуры в процессе ее роста.

В методе газофазной эпитаксии осаждение структуры происходит в химическом реакторе путем термического разложения металлоорганических соединений на

поверхности подложки, нагретой до температуры $\sim 500 - 650^\circ\text{C}$. Процесс ведется в потоке водорода в качестве газа — носителя паров соединений. Наличие плотной, горячей и химически активной атмосферы в реакторе практически исключает возможность прямого контроля за процессом осаждения и формирования структуры. Это является существенным недостатком метода. Однако относительная простота и экономические достоинства способствуют развитию и этого метода.

Наблюдать СКТ в обычный оптический микроскоп, очевидно, невозможно, так как их размеры значительно меньше длины волны видимого света. Их можно видеть на электронном микроскопе. Электроны с энергией 100 кэВ обладают не только достаточно малой длиной волны, но и необходимой для просвечивания тонких слоев с СКТ проникающей способностью.

Наиболее наглядную информацию о размерах, форме и поверхностной концентрации СКТ позволяет получить метод атомно-силовой микроскопии. На рис. 5 приведено зафиксированное на атомно-силовом микроскопе изображение слоя СКТ, полученного газофазной эпитаксией. Его анализ показывает, что СКТ имеют размер в основании ~ 40 нм, высоту ~ 6 нм и поверхностную плотность $\sim 5 \cdot 10^9$ см $^{-2}$.

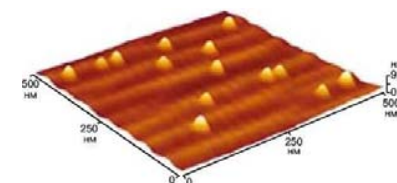


Рис. 5. АСМ - изображение поверхности слоя СКТ InAs/GaAs. Волнообразная поверхность - это ступени на поверхности кристалла GaAs, образовавшиеся из-за того, что его срез специально сделан под углом 3° к грани куба. СКТ InAs вырастают на углах ступеней.

Большой практический интерес представляют аморфные сверхрешетки, т.е. многослойные структуры образованные не монокристаллическими, а аморфными пленками, а также системы в виде нанобъектов, заключенных в матрицах из стекла, окислов (напр., SiO_2), полимерных пленок и др. В таких системах механизм формирования нанокристаллитов еще не получил должного экспериментального обоснования и развития. Это ограничивает возможность управления процессом и получение гетероструктур с заданными свойствами.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание экспериментальной установки

Экспериментальные исследования процессов самоорганизации кремниевых нанокристаллитов (КТ) проводились на установке вакуумно плазменной обработки (ВПО) с возбуждением СВЧ разряда в кварцевом реакторе, помещенном в круглый волновод. Установка состоит из следующих основных узлов и блоков (рис.6): источник СВЧ энергии, плазмотрон, электромагнит с блоком питания, вакуумный агрегат, вакуумная камера с подложкодержателем, система напуска и поддержания заданного расхода газов.

Источник СВЧ энергии по волноводу подает в разрядное пространство плазмотрона электромагнитную волну частотой 2450 МГц.

Волноводная система формирует в плазмотроне поляризованные по кругу волны с правосторонним вращением вектора электрического поля для обеспечения условий резонансного поглощения СВЧ мощности в продольно намагниченной плазме. Электромагнит, состоящий из четырех секций, создает вдоль оси плазмотрона магнитное поле, величину индукции и конфигурацию которого можно регулировать, изменяя величины токов в секциях электромагнита. Разрядное пространство заключено в кварцевый реактор диаметром 100 мм и длиной 400 мм. Рабочий газ вводится в разрядное пространство плазмотрона после его предварительной откачки до давления порядка 0,001 Па. Измерение и поддержание заданного расхода рабочего газа осуществляется с помощью электронных регуляторов расхода газа РРГ-1 с пределами регулирования 0,2-10 л/час. Предусмотрена осевая и радиальная подача газовых смесей в реактор. Вакуумная камера с подложкодержателем предназначена для загрузки обрабатываемых подложек. Предусмотрена система измерения, нагрева и поддержания заданной температуры подложек. Вакуумная система установки сконструирована на базе турбомолекулярного насоса ТМН- 1500. Регулирование скорости откачки осуществляется путем изменения сечения трубопровода высоковакуумным

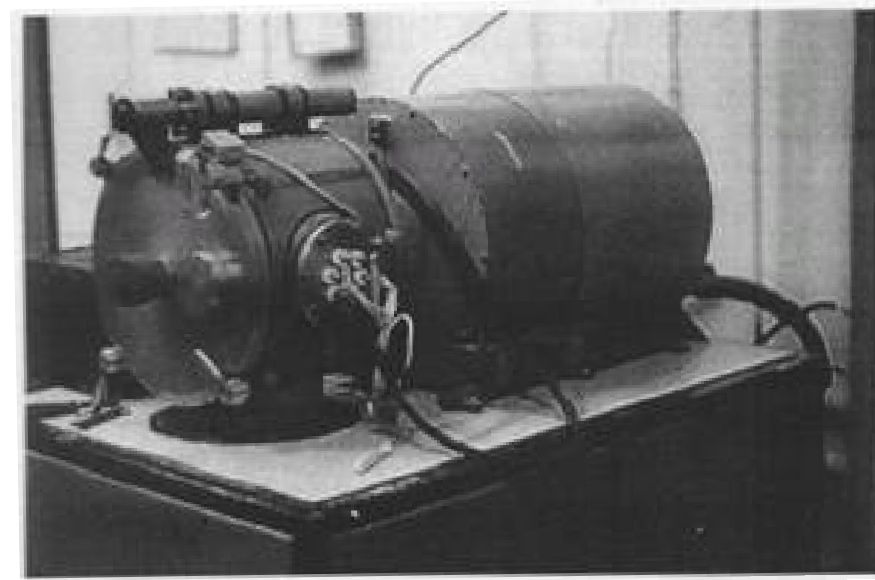
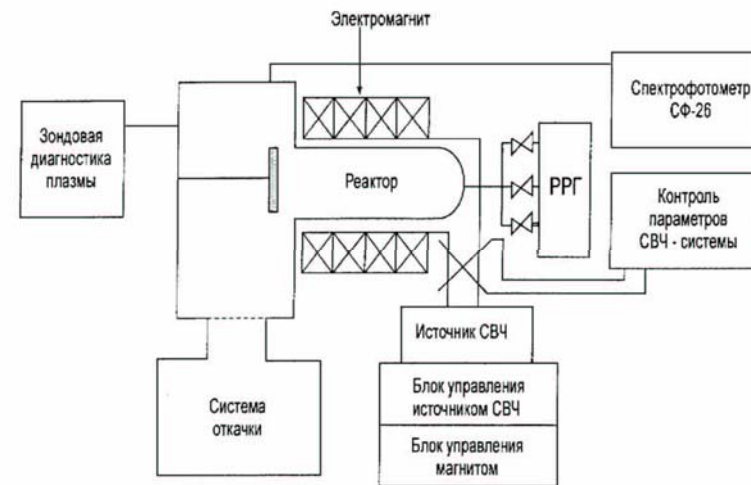


Рис. 6. Схема и внешний вид экспериментальной установки СВЧ ВПО с комплексом диагностики процесса.

затвором. Поддержание заданного давления и контроль работы системы возможен в ручном и автоматическом режиме. Давление измерялось с помощью цифрового вакуумметра ВМЦБ-12 с погрешностью не более 10%. Контроль падающей и отраженной СВЧ мощности производится ваттметрами типа МЗ-54 с использованием направленных ответвителей с ослаблением 40 дБ. Конструкция блока питания генератора СВЧ позволяет осуществлять плавную регулировку СВЧ мощности и обеспечить высокую стабильность выходной мощности в пределах 3-4% при отклонениях напряжения питающей сети на 10% от номинального значения.

2. 2. Методика экспериментальных исследований самоорганизации нанокристаллитов кремния в плазме СВЧ газового разряда низкого давления.

Осаждение кремниевых нанокристаллитов осуществляется на различных некристаллических подложках методом разложения моносилана в плазме СВЧ газового разряда низкого давления. СВЧ мощность, вводимая в источник плазмы, обычно составляет 250 Вт. Микрофотографии поверхности изучаются с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа. Исследуются зависимости размеров и поверхностной концентрации кремниевых наноструктур от параметров режима осаждения: температуры подложки, потенциала на подложко-держателе, давления плазмообразующего газа и времени осаждения.

На рис. 7 приведены типичные зависимости высоты и поверхностной концентрации наноразмерных кристаллитов кремния от времени осаждения на стеклянную подложку при температуре 100 °С, потенциале на подложкодержателе +300 В и различных давлениях моносилана в плазме СВЧ газового разряда. На приведенных зависимостях точкам с $t = 0$ сек соответствуют высота и концентрация наноразмерных выступов исходной стеклянной подложки. Можно видеть, что в зависимости от величины пересыщения в газовой фазе после 10-20 секунд осаждения кремния высота неровностей поверхности подложки уменьшается, а их концентрация на поверхности практически не изменяется. При большем времени

осаждения концентрация и размер нановыступов увеличиваются, проходят через максимумы и уменьшаются. Минимальное время задержки нарастания концентрации, а затем наиболее сильный по величине темп ее нарастания наблюдаются для давления моносилана 0,1 Па. Для давлений моносилана $P = 0,5$ и 1 Па время, по истечению которого размер кристаллитов на поверхности начинает увеличиваться, составляет 20–30 с. Концентрация нановыступов в максимуме составляет $(5-7) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Высота кремниевых кристаллитов составляет около 4 нм и в данном диапазоне давлений практически не зависит от степени пересыщения в газовой фазе.

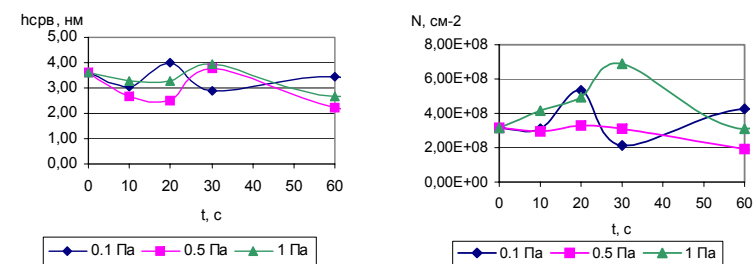


Рис. 7. Зависимости среднего размера и поверхностной концентрации микровыступов кремния от времени осаждения при различных давлениях моносилана в СВЧ плазме.

Типичные АСМ – изображения микрофотографии исходной поверхности стекла и наноразмерных кристаллитов кремния, осажженных при давлении моносилана 1 Па в течении 20 и 30 с, приведены на рис. 8 а) - 8в), соответственно.

На рис. 9 приведены зависимости высоты и поверхностной концентрации наноразмерных выступов от количества циклов осаждения кремния на стеклянную подложку для $P = 0,1$ Па. Длительность каждого цикла составляла 20 с. Она соответствовала оптимальному для $P = 0.1$ Па времени, при котором размеры и поверхностная концентрация кремниевых кристаллитов достигали экстремальных значений (см. рис. 7). Можно видеть, что характер изменения размеров нановыступов от количества циклов осаждения, в целом, аналогичен характеру их изменения от длительности процесса непрерывного осаждения кремниевого конденсата. В тоже время их поверхностная концентрация, в отличие от предыдущего случая, имеет устойчивую тенденцию к уменьшению. После

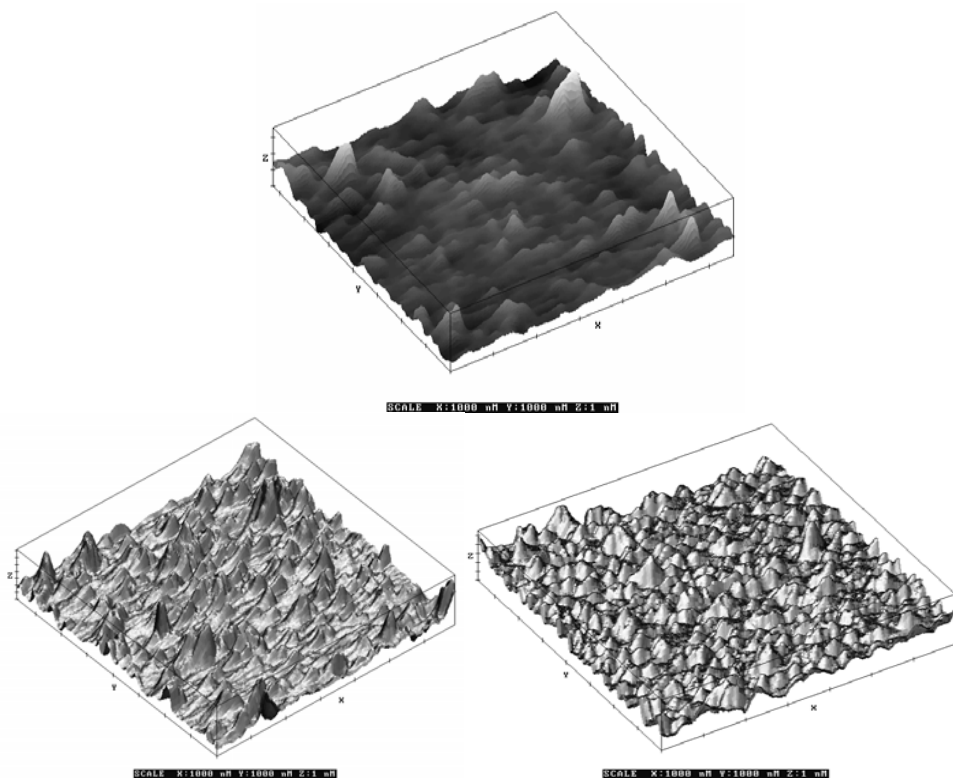


Рис. 8. Типичные АСМ – изображения микротопографии исходной поверхности стекла (а) и наноразмерных кристаллитов кремния, осажденных при давлении моносилана 1 Па в течении 20 (б) и 30 с (в), соответственно.

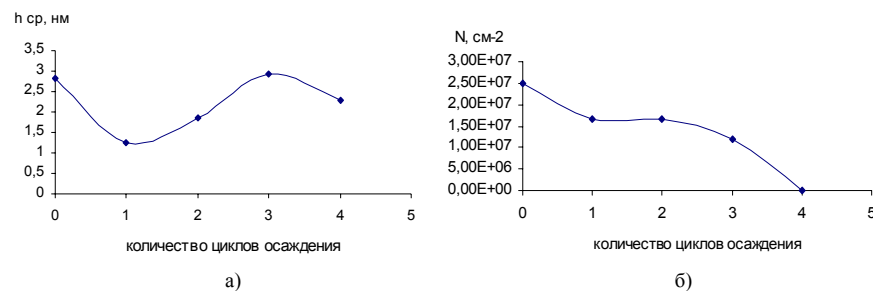


Рис. 9. Зависимости высоты а) и концентрации б) nanoостровков от количества циклов осаждения кремния длительностью 20 с на стекляную подложку для $P = 0,1$ Па.

прохождения размеров нановыступов максимума их поверхностная концентрация уменьшается до нуля, т.е. пленка из островковой превращается в сплошную.

На рис. 10 приведены типичные зависимости высоты наноразмерных выступов от времени осаждения кремния на кремниевую пленку. Можно видеть, что в отличие от осаждения на стеклянную подложку, для всех давлений моносилана в плазме СВЧ газового разряда размер нановыступов кремния не уменьшается, а остается практически неизменным или монотонно увеличивается со временем до достижения экстремума и последующего уменьшения. Поверхностная концентрация нановыступов от времени осаждения при этом практически не изменяется.

На рис. 11 приведены зависимости высоты наноразмерных выступов от времени осаждения кремния на пленки карбида кремния со стехиометрическими составами $Si_{0,2}C_{0,8}$ и $Si_{0,6}C_{0,4}$, полученными при температурах подложек 100 и 300 °С. На этих зависимостях моменту времени $t = 0$ соответствуют высоты выступов на исходных пленках карбида кремния. Можно видеть, что зависимости размеров нановыступов

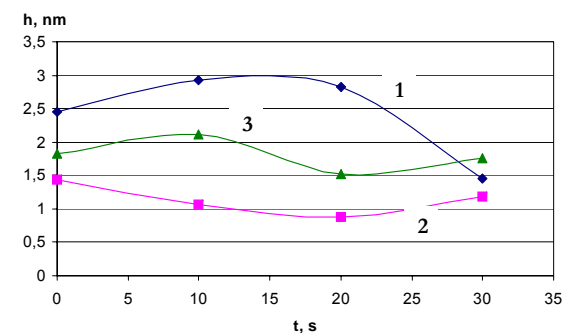


Рис. 10. Зависимости высоты наноразмерных выступов от времени осаждения кремния на кремниевую пленку при различных давлениях моносилана в плазме СВЧ газового разряда (1 – $P = 0,1$ Па; 2 – $P = 0,5$ Па; 3 – $P = 1$ Па).

от времени осаждения кремния на пленки карбида кремния со стехиометрическим составом $Si_{0,2}C_{0,8}$ имеет такой же характер, как при осаждении на стекляную подложку, а при осаждении на пленки карбида кремния с большим содержанием кремния ($Si_{0,6}C_{0,4}$) зависимости имеют вид аналогичный осаждению кремния на

пленки кремния (см. рис.7 и рис. 10, соответственно). При одинаковой температуре получения исходных пленок карбида кремния с различным стехиометрическим составом размер осажденных нанокристаллитов кремния больше для стехиометрического состава с меньшим процентным содержанием кремния.

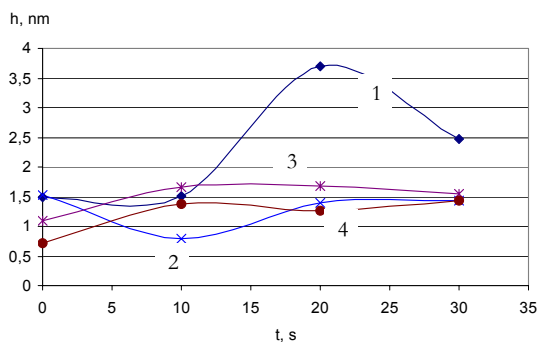


Рис. 11. Зависимости высоты наноразмерных выступов от времени осаждения кремния на пленки карбида кремния $\text{Si}_{0,2}\text{C}_{0,8}$ (1,2) и $\text{Si}_{0,6}\text{C}_{0,4}$ (3,4), полученных при температурах подложек $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1,3) и $300\text{ }^\circ\text{C}$ (2,4).

2.3. Обсуждение результатов.

В современном представлении поверхность - это энергетический потенциальный рельеф, представляющий собой набор потенциальных ям, разделенных потенциальными барьерами. Их введение позволило говорить об энергии активации различных поверхностных процессов, имеющих характер электростатического или упругого взаимодействия. Шероховатость поверхности только модулирует ее потенциальный рельеф. Основной тип межатомных взаимодействий на поверхности при осаждении из газовой фазы – электростатическое взаимодействие [5]. Поэтому приповерхностное электрическое поле (электростатический рельеф) существенно влияет на термодинамику и кинетику зародышеобразования.

При слабом взаимодействии кристаллических решеток на межфазной границе, который имеет место при осаждении материалов на некристаллические подложки, механизм формирования пленок описывается моделью Фольмера – Вебера. Согласно этой модели зарождение пленки происходит путем образования

изолированных трехмерных островков – зародышей; дальнейший рост, сопровождающийся увеличением размеров островков, их коалесценцией. В процессе коалесценции происходят наиболее существенные морфологические и ориентационные превращения, образование дефектов различных типов.

Морфологическая неоднородность образующейся пленки проявляется как результат неодинаковых скоростей зародышеобразования, характера или скорости протекания коалесценции на различных участках одной поверхности подложки. Ее проявление зависит от условий кристаллизации – степени вакуума, скорости поступления атомов на поверхность, ее исходной шероховатости, температуры подложки и др. Низкая температура подложки и облучение электронами поверхности на стадии зарождения пленок приводят к увеличению концентрации островков, уменьшению их размеров и более раннему наступлению сплошности пленок. Конденсируясь на подложке, ионы становятся дополнительными центрами зарождения в силу большей энергии электростатического взаимодействия заряженных атомов с поверхностью. При этом плотность центров зародышеобразования в любой момент времени можно определить как [5]

$$N = N_0 + R_i \tau,$$

где N_0 – плотность активных центров на поверхности подложки; R_i – скорость осаждения ионов.

При значительном содержании ионов в потоке зарождение на адсорбированных ионах может стать преобладающим и зависимость плотности зародышей от времени можно представить в виде $N = R_i \tau$. Поэтому, чем выше степень ионизации плазмы и скорость осаждения ионов, тем сильнее увеличивается со временем плотность образующихся островков.

Зарождение островков, особенно в условиях интенсивного прилипания адсорбированных атомов – это статистический процесс. Однако, когда они возникают, то сразу же становятся источниками упругих полей, которые начинают взаимодействовать с полями упругих напряжений в подложке и влиять на характер протекания процессов на ее поверхности [5]. Так, благодаря лапласовскому давлению, возникающему при образовании зародышей, нормальное сдавливающее

усилие между островком и подложкой способствует лучшему его вдавливанию в подложку. Чем меньше объем островка, тем сильнее он вдавливается в подложку и сильнее «чувствует» ее потенциальный рельеф, «залечивает» ее дефекты. Кроме того, лапласовское давление за счет сил поверхностного натяжения со стороны поверхности с положительной кривизной вызывает увеличение химического потенциала. Следовательно, лапласовское давление при образовании зародышей должно стимулировать диффузионный перенос массы в направлении от зародышей к впадинам, т.е. способствовать выравниванию поверхности.

В соответствие с этими представлениями, результаты зондовых измерений величин наноразмерных выступов до и после осаждения кремния в плазме СВЧ газового разряда низкого давления (рис. 7) могут быть интерпретированы как «заращивание» кремниевым конденсатом углублений исходного рельефа подложки. Схема «заращивания» углублений рельефа подложки, построенная по данным рис.1 для $P = 0,1$ Па, приведена на рис. 12. Синхронное прохождение через максимум зависимостей размеров и концентрации нановыступов от времени обусловлено коалесценцией островков конденсата и, как следует из рис. 7, начало и интенсивность ее зависят от давления в газовой фазе. Причем наиболее интенсивно этот процесс происходит при меньшем давлении $P = 0,1$ Па.

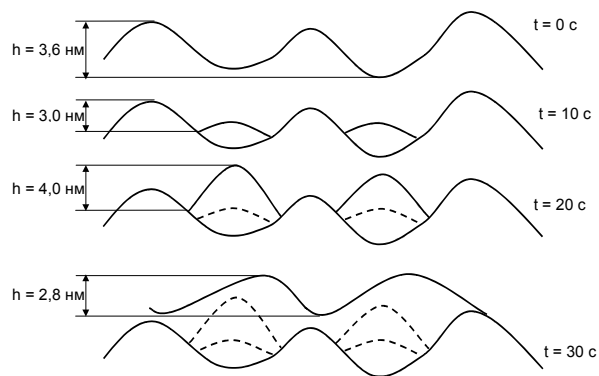


Рис. 12. Схема «заращивания» углублений рельефа подложки в соответствие с экспериментальными результатами, приведенными на рис.1 для давления моносилана $P = 0,1$ Па.

Как известно, при давлении $0,1$ Па в СВЧ газовом разряде с магнитным полем достигается наибольшая степень ионизации плазмы равная 5-7%. При увеличении рабочих давлений степень ионизации монотонно уменьшается и при давлении 1 Па составляет 10^{-4} [6]. Поэтому при положительном потенциале на подложкодержателе при $P = 0,1$ Па реализуются наибольшие интенсивность бомбардировки поверхности отрицательными ионами, электронами и возбужденными атомами. Следствием этого является возрастание коэффициента прилипания частиц кремния, скорости и хаотичности зародышеобразования [7].

В связи с большей хаотичностью зародышеобразования при низких давлениях в плазме, следовало бы ожидать, что доля зародышей, образующихся непосредственно в углублениях рельефа поверхности будет ниже, чем доля зародышей, образующихся в них при более высоких давлениях, когда степень ионизации СВЧ плазмы на несколько порядков ниже, а скорость поступления частиц на поверхность и степень заполнения, напротив, значительно больше. Нейтральные возбужденные атомы полученные при большем давлении обладают меньшим, по сравнению с заряженными частицами, коэффициентом прилипания и локализуются преимущественно на центрах адсорбции, соответствующих минимумам потенциального рельефа, обладающих наибольшей, по сравнению с другими участками, симметрией сил взаимодействия. Поэтому заполнение углублений рельефа при большем давлении должно происходить более интенсивно, чем при меньшем давлении в плазме, что противоречит экспериментальным результатам (см. рис. 7).

Это противоречие может быть устранено, если предположить, что образующиеся наноразмерные островки кремния обладают миграционной способностью. Движущей силой процесса является стремление системы к минимуму свободной энергии, основными составляющими которой являются поверхностная энергия и энергия упругих деформаций.

В результате этого при $P = 0,1$ Па, когда размер зародышей минимальный, а интенсивность их образования и миграционная способность, напротив, наиболее высокие, заращивание углублений поверхности подложки прекращается раньше (в

первые десять секунд), чем при 0,5 и 1 Па. Как следует из экспериментов, при $P = 0,1$ Па и длительности процесса более 20 с размер и поверхностная концентрация кремниевых кристаллитов синхронно уменьшаются. Это свидетельствует о переходе процесса от стадии образования островковой пленки в стадию коалесценции, когда отдельные островки начинают срастаться. При $P = 0,5$ и 1 Па длительность процесса осаждения до инициирования коалесценции наноразмерных островков составляет 30 с. При дальнейшем увеличении времени идет формирование сплошной пленки с микротопографическими параметрами, определяемыми выбранными режимами осаждения.

Из результатов экспериментов приведенных на рис. 9 можно видеть, что хотя процесс осаждения осуществляется, как и в предыдущем случае, через заравнивание углублений рельефа поверхности, данный способ увеличения концентрации квантовых точек за счет повторения стадий образования новых зародышей и предотвращения стадии коалесценции не является эффективным – поверхностная концентрация кристаллитов с увеличением циклов включения плазмы не увеличивается. Причиной этому является, по-видимому, смена механизма гетерогенного зарождения и роста пленок после первого же цикла кристаллизации кремниевых кристаллитов на стеклянной подложке. При этом основным становится механизм роста, регулируемый сильным взаимодействием между одноименными, а не разноименными материалами с более слабым взаимодействием на межфазной границе подложка – пленка. Образовавшиеся в течение одного-двух циклов осаждения кремниевые зародыши становятся мощными стоками для адсорбированных атомов конденсата. В результате этого происходит преимущественно латеральное увеличение их размеров без образования новых зародышей.

При осаждении кремния на кремниевую пленку, в отличие от стеклянной подложки, размер нановыступов не уменьшается, что могло бы свидетельствовать о заравнивании углублений рельефа поверхности кремниевой пленки, а остается практически неизменным для всех давлений моносилана в плазме СВЧ газового разряда. В данном случае, как и следовало ожидать, реализуется механизм Франка и

Ван дер Мерве, характерный для гетерогенной кристаллизации пленки на подложке с сильной связью на межфазной границе. Этот механизм реализуется при осаждении одноименных и родственных материалов с малым несоответствием параметров решеток (металлы на металлах, полупроводники на полупроводниках) [5]. Микротопография такой эпитаксиальной пленки определяется структурой и микротопографией исходной поверхности подложки (рис.10).

При осаждении кремния на пленки карбида кремния размер нановыступов и характер их зависимостей от времени зависит как от стехиометрического состава, т. е. от степени рассогласования параметров кристаллических решеток осаждаемого материала и подложки, так и температуры получения материала подложки (см. рис. 11). Чем больше различие параметров кристаллических решеток и ниже температура получения материала подложки, т.е. чем выше уровень упругих напряжений на границе раздела, тем больше размер образующихся нанокристаллитов кремния и тем ближе механизм их формирования к самоорганизации через заравнивание углублений потенциального рельефа поверхности. На пленках карбида кремния, полученных в более термодинамически равновесных условиях и имеющие минимальные рассогласования параметров кристаллических решеток с материалом осаждаемых квантовых точек, размер формирующихся кристаллитов меньше и находится на уровне средней высоты нановыступов этой пленки. Таким образом, решающим для самоорганизации и размера КТ являются величины упругих напряжений в подложке. Поэтому, в частности, при осаждении кремниевых КТ на стеклянную подложку (см. рис.7), их максимальный размер не зависит от пересыщения паров рабочего вещества в плазме СВЧ газового разряда.

Таким образом, формирование в СВЧ плазме низкого давления наноразмерных островков (нанокристаллитов) на подложках со слабой связью взаимодействия на межфазной границе происходит через миграционное заравнивание углублений первоначального рельефа поверхности. Заравнивание потенциального рельефа поверхности стимулируется процессом гетерогенного зародышеобразования. Возникающие зародыши становятся источниками упругих

полей, которые взаимодействуют с полями упругих напряжений на межфазной границе, и влияют на характер протекания процессов на поверхности. Движущей силой процессов является стремление системы к минимуму свободной энергии, основными составляющими которой являются поверхностная энергия и энергия упругих деформаций. Интенсивность зарастания углублений рельефа тем больше, чем выше скорость зародышеобразования и меньше размер зародышей. Размер образующихся нанокристаллитов определяется величиной упругих напряжений на межфазной границе и шероховатостью подложки.

При получении квантовых точек из моносилана в СВЧ плазме газового разряда при $P = 0,1$ Па на подложках со слабой энергией взаимодействия на межфазной границе длительность процесса не должна превышать 20 с. При увеличении пересыщения в газовой фазе и уменьшении степени ионизации плазмы оптимальная длительность процесса увеличивается. Размер квантовых точек при оптимальных длительностях процесса осаждения на таких подложках остается одинаковым и практически не зависит от режима генерации плазмы. Это позволяет управлять поверхностной плотностью и размером КТ в гетероструктурах и аморфных сверхрешетках путем использования режимов получения наиболее развитого рельефа пленочной гетероструктуры, на которой предполагается их выращивание.

2.4. Порядок выполнения работы.

1. Пройти вводный инструктаж по технике безопасности.
2. Ознакомиться с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации плазменной СВЧ установки. Получить допуск к работе.
3. Под руководством сотрудника лаборатории провести процессы осаждения кремниевых нанокристаллитов на заданный тип подложки в течение 10, 20, 30 и 40 сек и заданных остальных параметрах вакуумно-плазменного процесса (давлении моносилана, температуры подложки, потенциала на подложкодержателе).
4. Под руководством сотрудника лаборатории провести изучение микротопографии полученных конденсатов на подложках с использованием АСМ.

5. Построить зависимости высоты и поверхностной концентрации наноразмерных кристаллитов кремния от времени осаждения.

6. Произвести интерпретацию полученных результатов и сделать выводы.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое квантовая точка (КТ) и каковы ее размеры?
2. В чем состоят различия между классическими и квантовыми законами движения электронов?
3. В чем состоит эффект размерного квантования энергии электронов?
4. В чем состоит суть явления самоорганизации?
5. Какие известны механизмы конденсации из паровой фазы? В чем их различие?
6. Что является движущей силой образования квантовых точек в процессе самоорганизации?
7. Какие основные методы используют для получения самоорганизованных КТ?
8. Какие методы существуют для обнаружения квантовых точек?
9. Почему при увеличении количества циклов осаждения кремния длительностью 20 с на стеклянную подложку концентрация nanoостровков не увеличивается?
10. Какие основные стадии образования и роста тонких пленок при конденсации из паровой фазы?

Список литературы

1. Кульбачинский В.А. Полупроводниковые квантовые точки. // Соросовский Образовательный Журнал. 2001. Т. 7, № 4. С. 98-104.
2. Усанов Д.А. Исследование температурной зависимости электропроводности полупроводников. Учебное пособие. СГУ. 2005. 19 с.

3. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. Обзор. // ФТП, 1998, том 32, № 4, с.385 – 410.

4. Либенсон М.Н. Преодоление дифракционного предела в оптике // Соросовский Образовательный Журнал. 2000. Т. 6, № 3. С. 99-104.

5. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. М., Металлургия. 1982. 247 с.

6. Гуляев Ю.В, Яфаров Р.К. Микроволновое ЭЦР вакуумно - плазменное воздействие на конденсированные среды в микроэлектронике (физика процессов, оборудование, технология). // Зарубежная электронная техника 1997. N 1. с.77-120.

7. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986.-232с.