

# Наноэлектроника

к.т.н., доц. Марончук И.И.

**Тема 3.**  
**ТЕХНИЧЕСКИЕ**  
**СРЕДСТВА**  
**НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

**Лекция 11.**  
**Эпитаксиальные методы**  
**получения наноструктур**

**Целью лекции является:** ознакомление с эпитаксиальными методами выращивания применяемыми в наноэлектронике; рассмотрении подходов при изготовлении наноструктур, объектов эпитаксиальных нанотехнологий, механизмов эпитаксиального роста; изучение принципов, основ, особенностей, аппаратного оформления, преимуществ и недостатков эпитаксиальных методов выращивания применяемых в наноэлектронике.

# СОДЕРЖАНИЕ

- Два подхода к изготовлению структур используемых в наноэлектронике
- Эпитаксиальные методы получения наноструктур
- Объекты эпитаксиальных нанотехнологий
- Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок
- Газофазная эпитаксия в прямых процессах
- Газофазная эпитаксия в непрямых процессах
- Эпитаксия в жидкой фазе
- Процесс пар - жидкость - твердое тело.
- Выводы
- Контрольные вопросы

# ДВА ПОДХОДА К ИЗГОТОВЛЕНИЮ СТРУКТУР ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Существует два основных подхода к изготовлению наноструктур, которые условно называются технологиями «сверху вниз» и «снизу вверх».

В технологиях по принципу «сверху вниз» посредством химической, механической или других видов обработки из объектов больших размеров получают изделия намного меньшей величины.

В технологиях по принципу «снизу вверх» производится сборка макроструктуры из элементарных «кирпичиков» — атомов, молекул, кластеров, нанотрубок, нанокристаллов. Эти элементы в процессе сборки или самосборки должны укладываться в требуемом порядке.

# ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР

**Эпитаксия** - процесс роста монокристаллических слоев на монокристаллических подложках, это также, ориентированный рост слоев, кристаллическая решетка которых повторяет структуру подложки.

**Эпитаксиальный слой** - это монокристаллический материал, осажденный на кристаллическую подложку, сохраняющий морфологию (структуру) этой подложки. В процессе эпитаксиального роста образующаяся фаза закономерно продолжает кристаллическую решетку имеющейся фазы с помощью образования **переходного эпитаксиального слоя**.

Известны три группы процессов эпитаксии: **авто-**, **гетеро-** и **хемозэпитаксия**. Существуют также такие понятия как **эндотаксия** и **реотаксия**.

**Автоэпитаксия** (от греч. «авто» - само) - это процесс, ориентированного нарастания кристаллического вещества, однотипного по структуре с подложкой, отличающегося от нее только содержанием легирующих примесей.

**Гетероэпитаксия** (от греч. «гетеро» - другой) - это процесс ориентированного нарастания вещества, отличающегося по составу от вещества подложки, происходящий при их кристаллохимическом взаимодействии.

**Хемоэпитаксия** - это процесс ориентированного нарастания вещества, в результате которого образование новой фазы происходит при химическом взаимодействии вещества подложки с веществом, поступающим из внешней среды. Полученный хемоэпитаксиальный слой отличается по составу как от вещества подложки, так и от вещества, поступающего на ее поверхность.

**Эндотаксия** - это ориентированный рост кристалла внутри объёма другого кристалла.

**Реотаксия** [от греч. реос - «скользить»] - это ориентированное наращивание кристаллического слоя в условиях, близких к равновесным, на подложке как механическом носителе.

Эпитаксиальный рост осуществляется проще, если различие постоянных решеток подложки и выращиваемого слоя ( $a, b, c$ ) не превышает 10 %. При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотноупакованные плоскости и направления. При этом часть плоскостей одной из решёток не имеет продолжения в другой, края таких оборванных плоскостей образуют **дислокации несоответствия**. Если различие постоянных решеток подложки и выращиваемого слоя стремиться к нулю, то возникает **когерентная граница раздела** - поверхность через которую осуществляется совершенное сопряжение атомов обоих веществ.



Эпитаксия происходит таким образом, чтобы суммарная энергия границы, состоящей из участков подложка-кристалл, кристалл-среда и подложка-среда, была минимальной.

Основными параметрами, определяющими процесс эпитаксии являются структурно-геометрическое подобие кристаллических решеток подложки и пленки, характер кристаллохимических связей, состояние поверхности подложки.

Эпитаксия является одним из базовых процессов технологии микро- и наноэлектроники.

По химическому состоянию вещества в период переноса от внешнего источника к подложке (фактически по химическому составу исходной фазы) эпитаксиальные процессы подразделяют на: **прямые и не прямые (косвенные)**.

В **прямых** процессах вещество переносится к подложке без промежуточных реакций. То есть, химический состав вещества источника, его состав в процессе переноса и состав эпитаксиального слоя одинаковы. К ним относятся: **вакуумное испарение, сублимация, молекулярно лучевая эпитаксия.**

В **непрямых** процессах при переносе вещества от источника к подложке происходят химические превращения: пиролиз, восстановление, окисление, диспропорционирование, различные стадии химического синтеза и др. Таким образом, состав промежуточной фазы отличается и от состава источника, и от состава растущего эпитаксиального слоя. **Эти процессы являются наиболее распространенными.**

По агрегатному состоянию исходной фазы все эпитаксиальные процессы делятся на четыре типа:

- **эпитаксия из газовой фазы;**
- **эпитаксия в жидкой фазе;**
- **эпитаксия в системе пар - жидкость - кристалл;**
- **эпитаксия при твердофазном взаимодействии.**

## Газофазная (парофазная) эпитаксия.

В **прямых процессах** данного типа осаждаемое вещество в исходной среде находится в виде атомного или молекулярного пара (молекулярных пучков) в вакууме или инертной атмосфере.

В **непрямых процессах** осаждаемое вещество или его компоненты содержатся в исходной среде в виде пара (или газообразных) химических соединений или их смесей с газовыми химически активными реагентами и газами - носителями. Различают эпитаксию: хлоридного типа, хлоридно - гидридного типа, с использованием металлоорганических соединений.

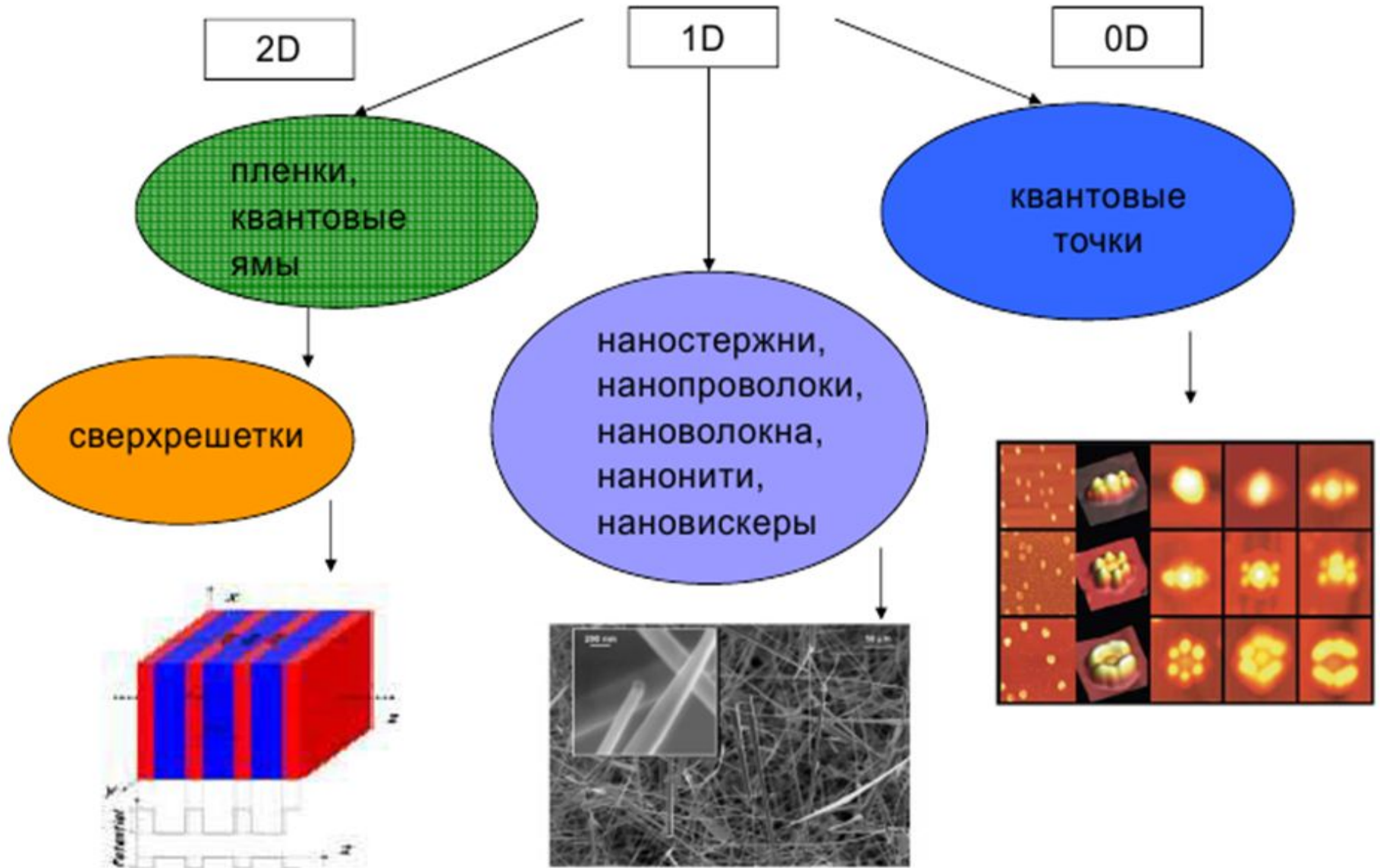
**Эпитаксия в жидкой фазе.** Когда осаждаемое вещество находится в виде раствора или раствора - расплава.

Перенос вещества к подложке осуществляется при распаде пересыщенного раствора диффузионным путем, иногда при участии конвективного обмена в жидкой фазе.

**Эпитаксия в системе пар - жидкость - кристалл.** В данном случае рост эпитаксиального слоя происходит путём переноса осаждаемого вещества из газовой фазы через тонкую пленку промежуточной стабильной или метастабильной жидкой фазы.

**Эпитаксия при твердофазном взаимодействии.** Данный метод представляет собой перекристаллизацию вещества в поверхностном слое твердой фазы или его синтез в поверхностном слое с последующей перекристаллизацией. Частным случаем эпитаксии в твердой фазе является перекристаллизация стеклообразной фазы на поверхности монокристалла за счет фазового перехода 2 рода.

# Объекты эпитаксиальных нанотехнологий.



**Сверхрешетки** - периодические пленочные системы с толщинами слоев от 1 до 100 нм, синтезируемые на поверхности монокристаллической матрицы.

Сверхрешетка - это кристаллическая структура, обладающая помимо периодического потенциала, свойственного кристаллической решетке, дополнительным потенциалом, период которого существенно превышает атомарные размеры, но соответствует наномасштабам.

**Квантовая яма** (англ. *A quantum well*) - искусственная структура, в которой носители заряда ограничены в одном измерении, т.е. электроны проявляют волновые свойства в одном измерении и ведут себя как свободные электроны в двух других направлениях.

Характерной особенностью движения квантовой частицы в квантовой яме является то, что набор возможных (разрешенных) значений её энергии дискретен.

**Наностержень (англ. Nanorods)** - наночастица, все характеристические размеры которой составляют от 1 до 100 нм. Наибольший из размеров наностержня считается его длиной. Два других размера должны отличаться между собой меньше, чем в три раза, в то время как отношение длины наностержня к этим размерам должно быть больше, чем 3:1. Строгой границы между наностержнями и нановолокнами не существует, однако к нановолокнам обычно относят наностержни, а при отсутствии информации о внутреннем строении - и нанотрубки, с соотношением размеров 10:1 и более.

**Нановискеры (англ. Metal whiskering)** - от английского whisker - «ус» - это нитевидные кристаллы с диаметром от 1 до 100 нм и отношением длины к диаметру  $>100:1$ .

**Квантовая точка (англ. Quantum dot)** - фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трем пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть достаточно маленькой, настолько, чтобы квантовые эффекты были существенны. Это достигается, если кинетическая энергия электрона, обусловленная неопределенностью его импульса, будет заметно больше всех других энергетических масштабов, в первую очередь, больше температуры, выраженной в энергетических единицах.

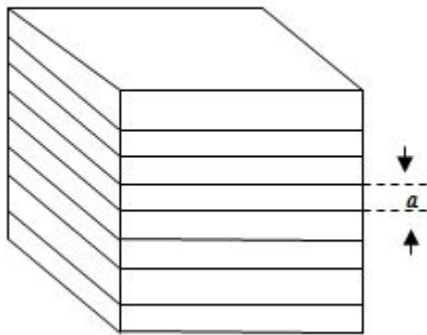
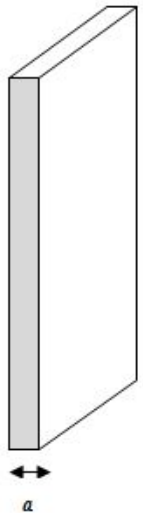


Принципиальное отличие нанообразований, ограниченных нанометровыми размерами в трёх измерениях (квантовые точки, КТ) от нанообразований, ограниченных в одном измерении (квантовые ямы, КЯ) или в двух измерениях (квантовые нити, КН) заключается в том, что в них свойства электронов и дырок нельзя описать на основе представлений о газе квазичастиц, которые используются для описания КЯ и КН, т.к. движение электронов и дырок рассматривается в трёхмерном ограниченном пространстве и КТ представляются как **сверхатомы** или **сверхантиатомы** в зависимости от знака носителей заряда в них.

**К основным требованиям в формировании массивов КТ при эпитаксиальном наращивании является:**

- идентичность форм и размеров КТ;
- однородность в их распределении;
- величина поверхностной плотности КТ.

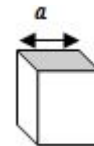
# Основные типы квантово-размерных структур



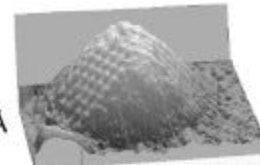
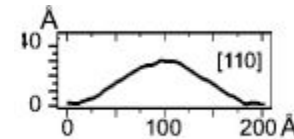
Сверхрешётка



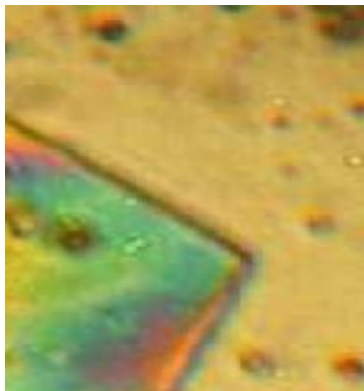
Квантовая  
нить



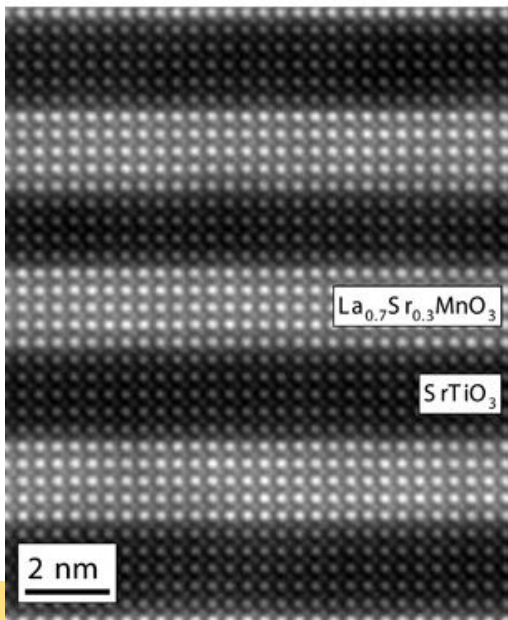
Квантовая  
точка



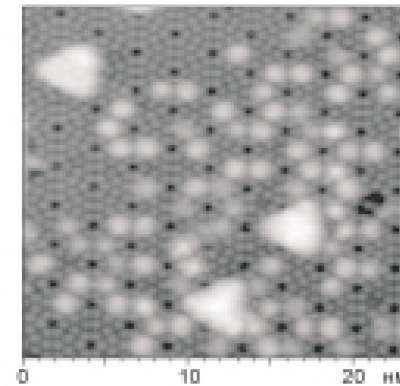
Квантовая яма



Тонкие плёнки,  
тонкие слои



Нанокластер InAs



Нанокластеры Ge на  
поверхности Si

**Наногетероэпитаксиальные структуры (НГЭС)** представляют собой композит изготовленный на пластине из монокристаллического материала (подложке) и включающий монокристаллические нанообразования из различных материалов, имеющих в одном, двух или трёх измерениях нанометровые размеры, величина которых не должна превышать величину длины волны де Бройля для электрона ( $\lambda_e$ ).

Физические процессы в таких нанообразованиях описываются аппаратом квантовой механики.

# Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок

Вопросы, связанные с механизмами роста, становятся чрезвычайно важными при создании гетероструктур и многослойных структур, от которых требуется высшая степень однородности состава при толщине менее 100 нм.

Наиболее важные индивидуальные атомные процессы, сопровождающие эпитаксиальный рост следующие:

- адсорбция составляющих атомов или молекул на поверхности подложки;
- поверхностная миграция атомов и диссоциация адсорбированных молекул;
- присоединение атомов к кристаллической решетке подложки или эпитаксиальным слоям, выращенным ранее;
- термическая десорбция атомов или молекул, не внедренных в кристаллическую решетку.

На феноменологическом уровне различают три основные типа роста тонких эпитаксиальных пленок.

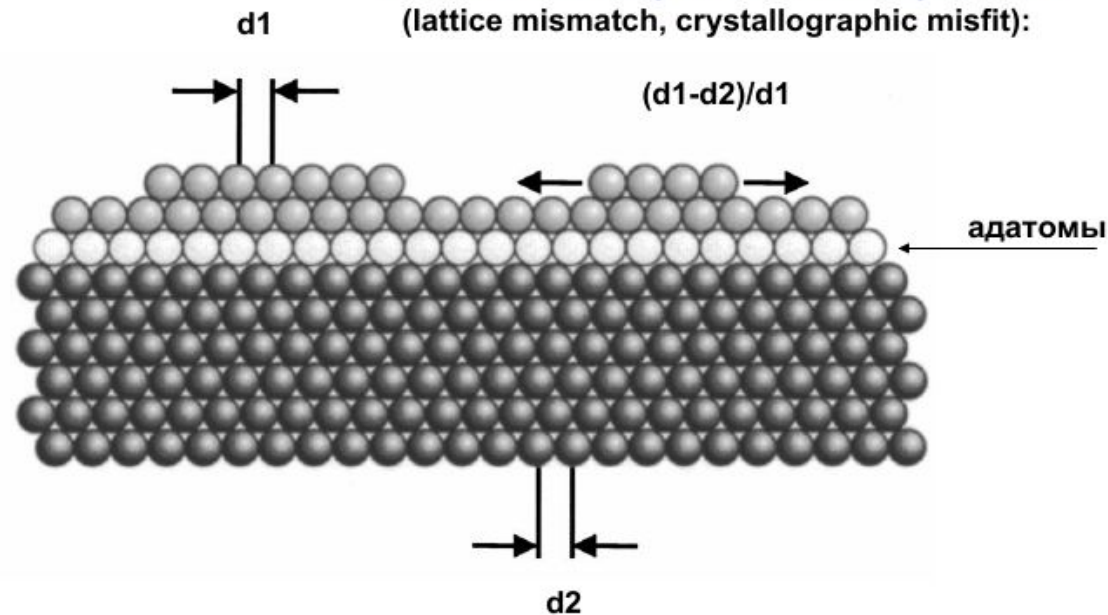
## Послойный рост (layer-by-layer growth).

При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя то есть имеет место строго двумерный рост. Этот механизм роста называют также **ростом Франка-ван дер Мерве** (Frank-van der Merve, FM). Такой рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

Послойный механизм роста реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней с большими индексами Миллера

Frank-van der Merve growth mode  
(послойный рост)

Несоответствие кристаллических решеток  
(lattice mismatch, crystallographic misfit):



Эти грани представляются в виде совокупности атомных ступеней, образованных участками плотно-упакованных плоскостей с малыми индексами Миллера. При низкой температуре, близкой к  $T=0$  К, фронт ступеней является атомно-гладким. Тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях.

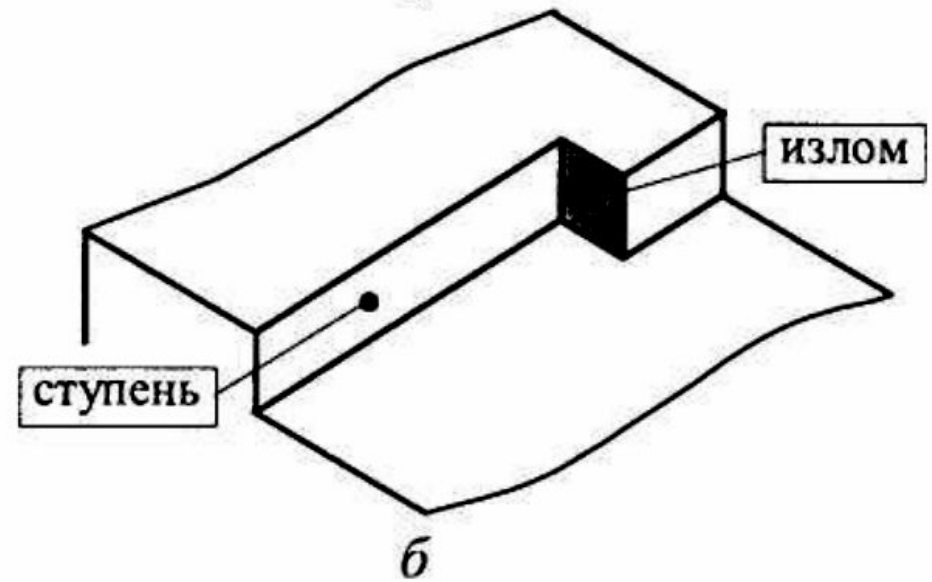


Рис. Совокупность моноатомных ступеней на грани кристалла с большими индексами Миллера (а) и излом моноатомной ступени (б)

При послойном механизме отсутствует необходимость в образовании зародышей, так что процесс роста пленки состоит из следующих последовательных стадий:

- адсорбция частиц первичной фазы на поверхности подложки в виде атомов;
- поверхностная диффузия адатомов к ступени с закреплением в ее углу;
- движение атомов вдоль ступени с окончательным закреплением их в изломе.

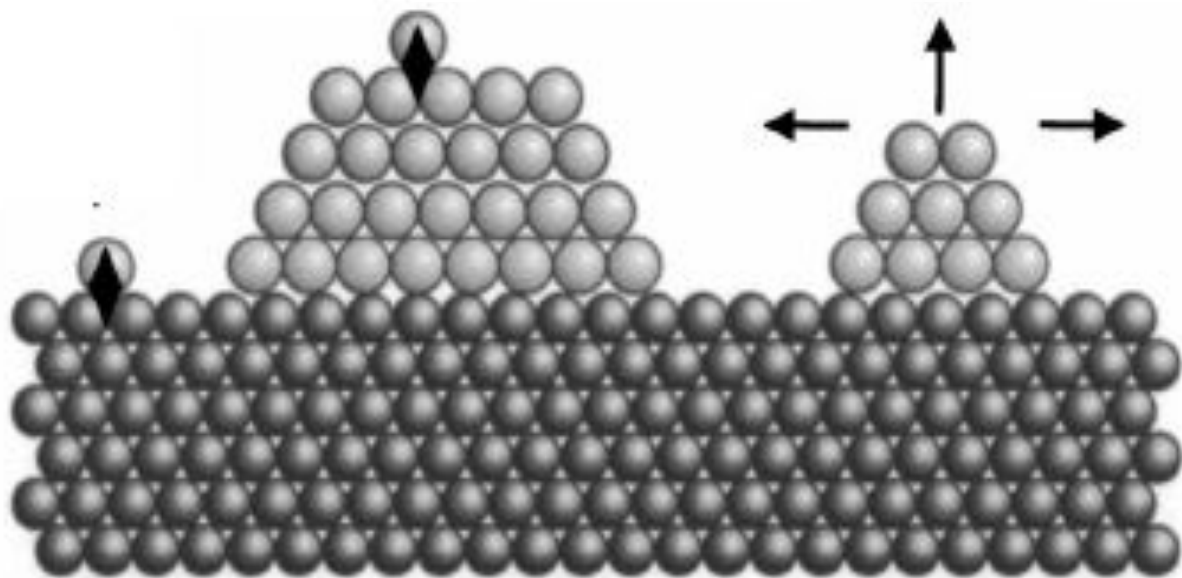
Реализуется для пар изоструктурных металлов (Au/Ag, Fe/Au) и полупроводников с очень близкими параметрами решеток.

Островковый рост или рост Вольмера-Вебера (island growth, Vollmer-Weber, VW). Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой.

При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

Происходит при осаждении благородных металлов на поверхности щелочно-галогидных кристаллов и других солей, поверхности оксидов и графита.

Volmer-Weber growth mode  
Образование 3D островков на поверхности подложки





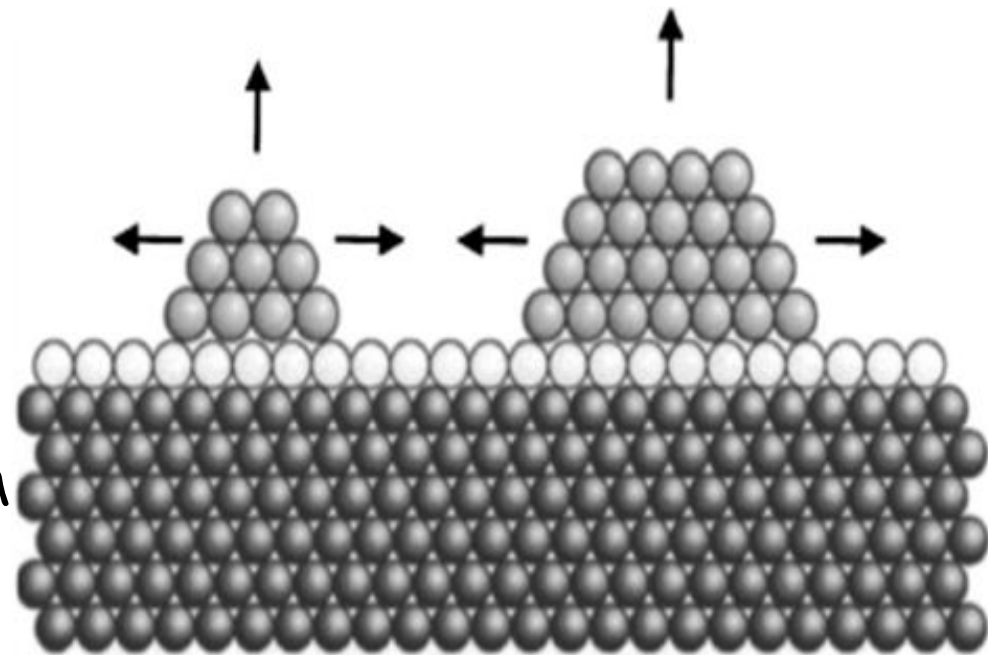
Зародышевый механизм роста Вольмера-Вебера реализуется на атомно-гладких плотноупакованных гранях совершенного кристалла. Рост пленок в этом случае происходит через начальное образование двухмерных или трехмерных зародышей, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки. Вероятность образования зародышей, а вместе с ней и скорость роста пленки, ничтожно малы.

В основе образования, разрастания и слияния зародышей лежат следующие процессы:

- массоперенос в первичной фазе (с помощью атомно-молекулярного пучка, диффузионного или конвективного потока), определяющий доставку вещества к поверхности подложки и растущего слоя;
- адсорбция частиц первичной фазы на поверхности, определяющая процесс образования критических зародышей;
- поверхностная диффузия адсорбированных атомов, определяющая доставку частиц к критическим зародышам с превращением их в центры кристаллизации.

Промежуточным между этими двумя механизмами является **рост Странского-Крастанова** (Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-islandgrows), при котором **первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки**. К этому механизму могут приводить многие факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.

Природа и толщина двумерного слоя зависят от конкретного случая. Например, этот слой может быть поверхностной реконструкцией с субмонослойным покрытием адсорбата или напряженной пленкой толщиной в несколько монослоев .



Stransky-Krastanov growth mode  
(образование 3D островков на 2D слое)

Условием реализации такого механизма является значительное (в несколько процентов) рассогласование постоянных решетки осаждаемого материала и материала подложки (например  $Ge$  и  $Si$ ,  $InAs$  и  $GaAs$ ). При этом в смачивающем слое возникают упругие напряжения - слой деформируется так, чтобы постоянная его решетки соответствовала постоянной решетки подложки. Если энергия деформации смачивающего слоя ниже поверхностной энергии, то ожидается дальнейший послойный рост пленки. Релаксация упругих напряжений в этом случае происходит в результате образования дислокаций несоответствия на границе раздела. Если же энергия деформации высока, то после образования смачивающего слоя, компенсация напряжений приводит к образованию трёхмерных островков. Таким образом, движущей силой образования трехмерных островков является объемная упругая релаксация, то есть уменьшение упругой энергии при формировании островков по сравнению с упругой энергией однородно напряженной эпитаксиальной пленки.

## Газофазная эпитаксия в прямых процессах.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) является одним из современных и перспективных технологических методов выращивания тонких монокристаллических слоев и полупроводниковых структур на их основе. Технология МЛЭ была создана в конце 1960-х годов Дж. Р. Артуром (J. R. Arthur) и Альфредом Чо (Alfred Y. Cho) и представляет собой усовершенствованную разновидность метода термического напыления материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Метод МЛЭ позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. В установках МЛЭ имеется возможность исследовать качество плёнок «in situ» (то есть прямо в ростовой камере во время роста).

Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарногладкой поверхностью.

Молекулярно-лучевая эпитаксия основана на процессе взаимодействия нескольких молекулярных пучков с монокристаллической подложкой.

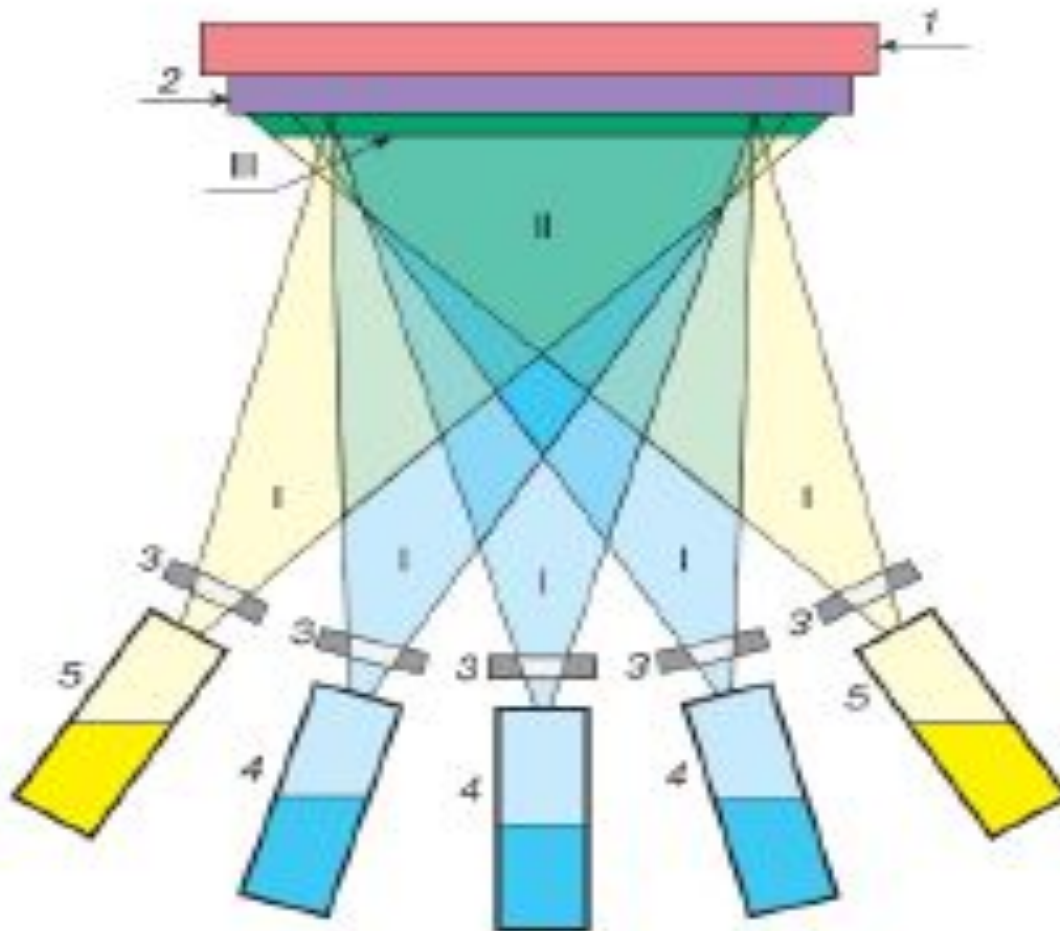
Формирование молекулярных пучков происходит в процессе управляемого испарения вещества из одного или из нескольких источников, создающих молекулярные пучки, в условиях сверхвысокого вакуума. Рост эпитаксиальных слоев происходит на нагретой (до температуры 500-650°C) монокристаллической подложке при реакции между несколькими молекулярными пучками различной интенсивности и состава.

В основе метода лежит осаждение испаренного в молекулярном источнике вещества на кристаллическую подложку. Несмотря на достаточно простую идею, реализация данной технологии требует чрезвычайно сложных технических решений.

**Основные требования к установке эпитаксии следующие:**

- в рабочей камере установки необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум (около  $10^{-8}$  Па);
- чистота испаряемых материалов должна достигать 99,999999 %;
- высокие требования к подготовке рабочей поверхности подложки;
- необходим молекулярный источник, способный испарять тугоплавкие вещества (такие как металлы) с возможностью регулировки плотности потока вещества.

Особенностью эпитаксии является невысокая скорость роста пленки (обычно менее 1000 нм в час).



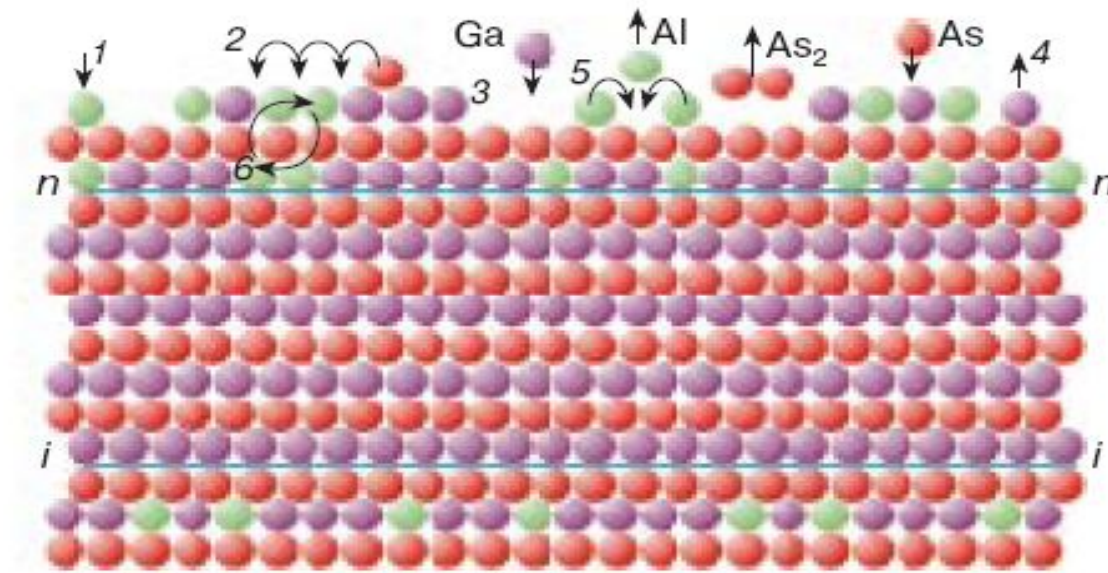
### Схема процесса молекулярно-лучевой эпитаксии

1 — нагреватель, 2 — подложка, 3 — заслонки, 4,5 —  
испарительные ячейки

I — зона генерации молекулярных пучков, II — зона смешивания,  
III — зона кристаллизации

МЛЭ включает в себя следующие элементарные процессы, протекающие в зоне роста:

1. Адсорбция (прилипание) падающих на подложку атомов или молекул, составляющих выращиваемое соединение;
2. Миграция (поверхностная диффузия) адсорбированных атомов по поверхности подложки, которая может предваряться диссоциацией (распадом) молекул выращиваемого соединения;
3. Встраивание атомов, составляющих гетероструктуру, в кристаллическую решетку подложки или растущий моноатомный слой;
4. Термическая десорбция (отрыв) атомов, не встроившихся в кристаллическую решетку;
5. Образование и дальнейший рост двумерных зародышей кристалла на подложке или поверхности растущего слоя;
6. Взаимная диффузия атомов, встроившихся в кристаллическую решетку.



Над растущей поверхностью показаны атомы газовой смеси компонентов в приповерхностной области. Буквами n-n и i-i нормальная и инвертированная поверхности раздела растущей гетероструктуры.



## Устройство установки молекулярно-пучковой эпитаксии

**Вакуумная камера** создаётся из нержавеющей стали высокой чистоты. Для обеспечения вакуума в камере, перед работой её прогревают до высоких температур. При этом происходит дегазация поверхности.

В современных установках могут использоваться несколько соединённых единой транспортной системой камер:

- рабочая камера, в которой осуществляется рост структуры.
- загрузочная камера, выполняющая роль шлюза между рабочей камерой и атмосферой.
- исследовательская камера с приборами.



Рис. а - Камера роста  
МЛЭ установки  
STE3N3 (Россия). б -  
Шлюз МЛЭ установки  
STE3N3

## Насосы

**Форвакуумный насос** — производит начальное откачивание газа из установки (до давления около 0,5Па).

**Абсорбционный насос** — использует материалы с развитой поверхностью (например, порошок цеолита), которые при сильном охлаждении (жидким азотом) вбирают в себя часть газа из установки.

**Магниторазрядный насос** — откачка этим насосом производится благодаря наличию в нем распыляемых титановых электродов. Распыленный титан переосаждается на рабочую поверхность насоса, образуя плёнку, которая «прикрывает» попавший на поверхность газ. Используется для достижения сверхвысокого вакуума.

## Системы автоматизации

Использование управляющих блоков и компьютеров со специальным программным обеспечением ускоряет процессы эпитаксии, упрощает установку в обслуживании.

**Манипулятор (подложкодержатель)** используется для крепления подложки, ее вращения и нагрева. Встроенный в манипулятор нагреватель обеспечивает предварительный прогрев образца для очистки его от грязи и сгона защитного слоя окисла. Во время работы нагреватель поддерживает постоянную температуру подложки, при которой происходит миграция адсорбированных атомов осаждаемого вещества по поверхности (диффузия). Тем самым обеспечивается процесс самосборки, то есть формирования атомарно гладких монослоев. Для устранения эффектов неоднородности структур из-за несимметричности молекулярных пучков манипуляторы обычно делаются вращающимися.



Рис. Манипулятор МЛЭ установки STE3N3 (Россия).

## Молекулярные источники

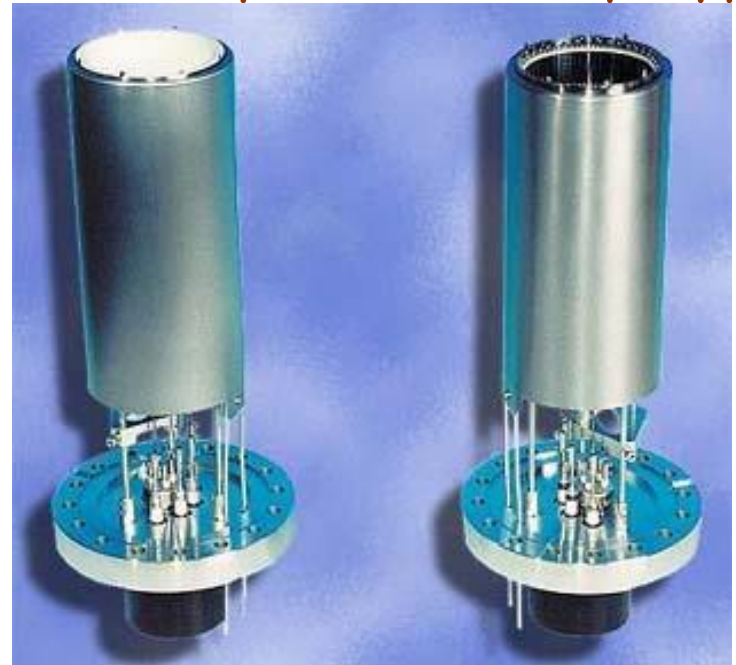
Для испарения необходимых для роста веществ используются молекулярные источники. Они состоят из следующих элементов:

- Тигель из тугоплавкого материала (чистый нитрид бора или графит). От формы тигля зависит форма и однородность молекулярного пучка. В современных источниках используются эффузионные ячейки Кнудсена.

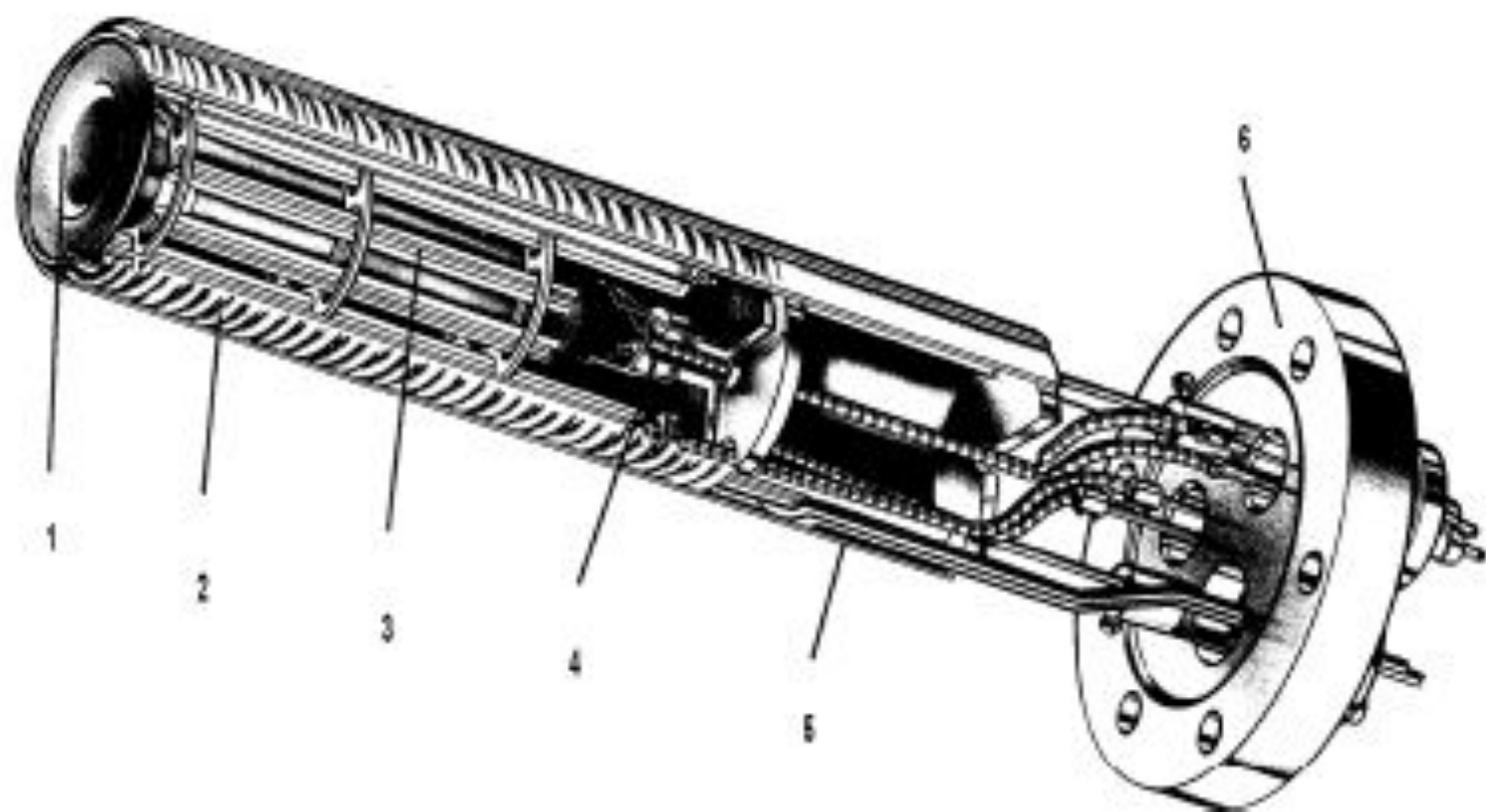
- Нагреватель (намотанная вокруг тигля спираль). Температура нагрева достигает 1900 К.

- Термопара для измерения температуры тигля. От температуры зависит плотность потока вещества в пучке.

- Заслонка перед тиглем. С её помощью можно резко выключать пучок для формирования четких гетерограниц в образце.



Двухзонные эффузионные ячейки фирмы ADDON.



**.Схема молекулярного источника.**

1 - тигель из пиролигического нитрида бора для испаряемого вещества; 2 - водяное охлаждение; 3 - нагреватель из танталовой ленты; 4 - термопара; 5 - танталовые тепловые экраны; 6 - монтажный фланец с высоковакуумным уплотнением.

Испаренное в тигле вещество в виде пучка попадает на подложку. Благодаря сверхвысокому вакууму молекулы вещества распространяются практически по прямой не испытывая соударения с молекулами газа (т. е. длина свободного пробега молекул больше расстояния от источника до подложки).

В случае использования тугоплавких материалов или веществ с высокой химической активностью используется автотигельный метод испарения. Электронный пучок попадает в вещество и расплавляет небольшой участок. Таким образом вещество само является тиглем. Современные устройства контроля электронного пучка позволяют изменять его направление, фокус, интенсивность и другие параметры с целью получить равномерный атомарный пучок или повысить эффективность расхода материала.

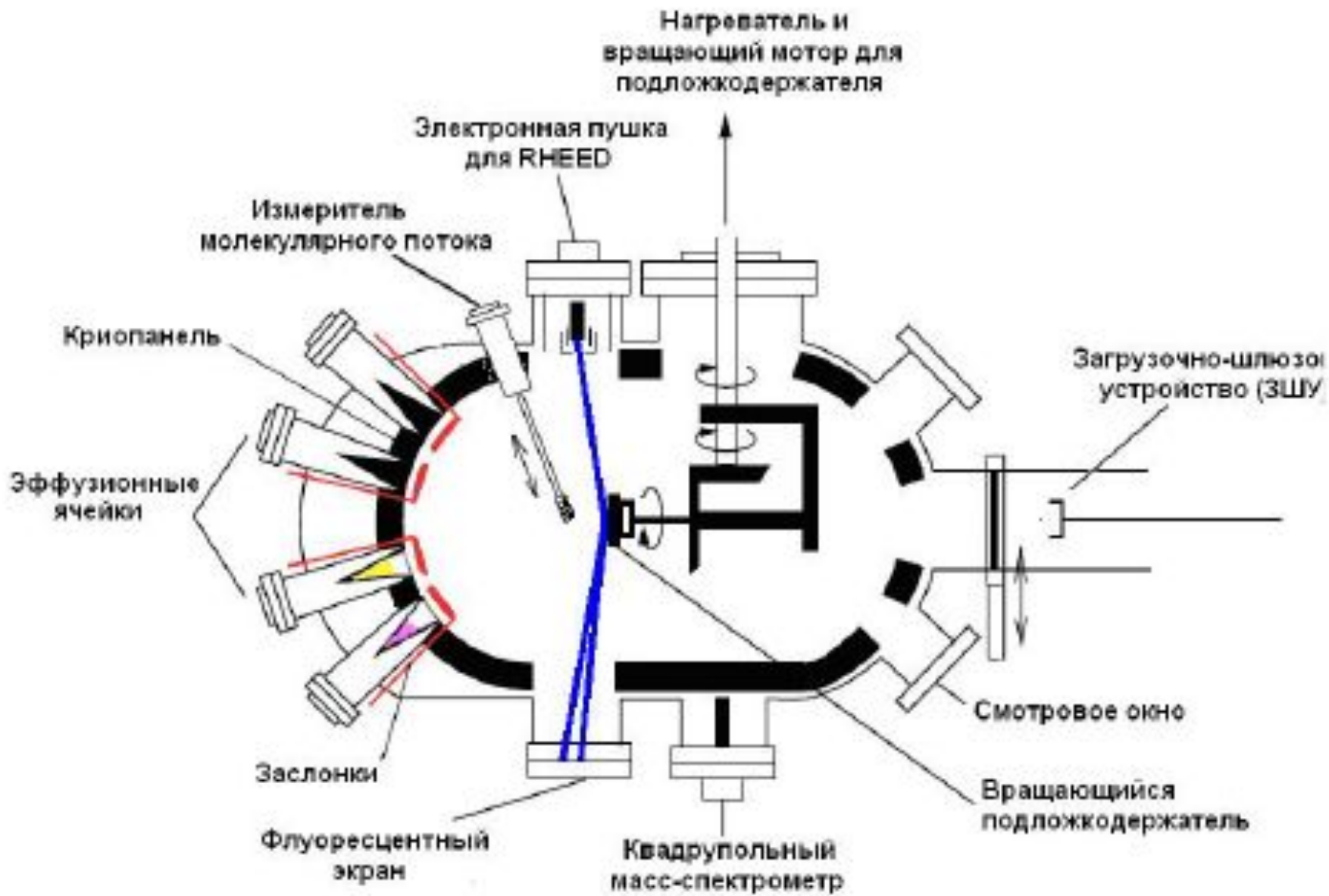
Количество и тип источников определяется используемыми для роста веществами. Например для создания структур  $GaAs/AlGaAs$  необходимо три источника: галлий, алюминий и мышьяк. Обычно в установках предусмотрено место для установки нескольких источников (обычно шести).

## Криопанели

Для улучшения вакуума и вымораживания не попавших на подложку молекул испаряемого вещества вокруг манипулятора установлены криопанели — емкости, заполненные жидким азотом.

## Системы контроля ростовых параметров

- Вакуумметры для измерения давления в камере.
- Масс-спектрометр для контроля состава молекулярного пучка, состава атмосферы и давления в камере.
- Термопары для измерения температуры образца, тиглей источников.
- Дифрактометр быстрых электронов для контроля чистоты поверхности, температуры образца, ориентации подложки, скорости роста.
- Эллипсометр для контроля толщины слоев, отличных по составу от подложки.
- Оже спектрометр для контроля химического состава поверхности подложки и растущего слоя, для наблюдения за обогащением поверхности примесями.
- Рентгеновский фотоэлектрический спектрометр.



Строение камеры роста установки молекулярно-лучевой эпитаксии.



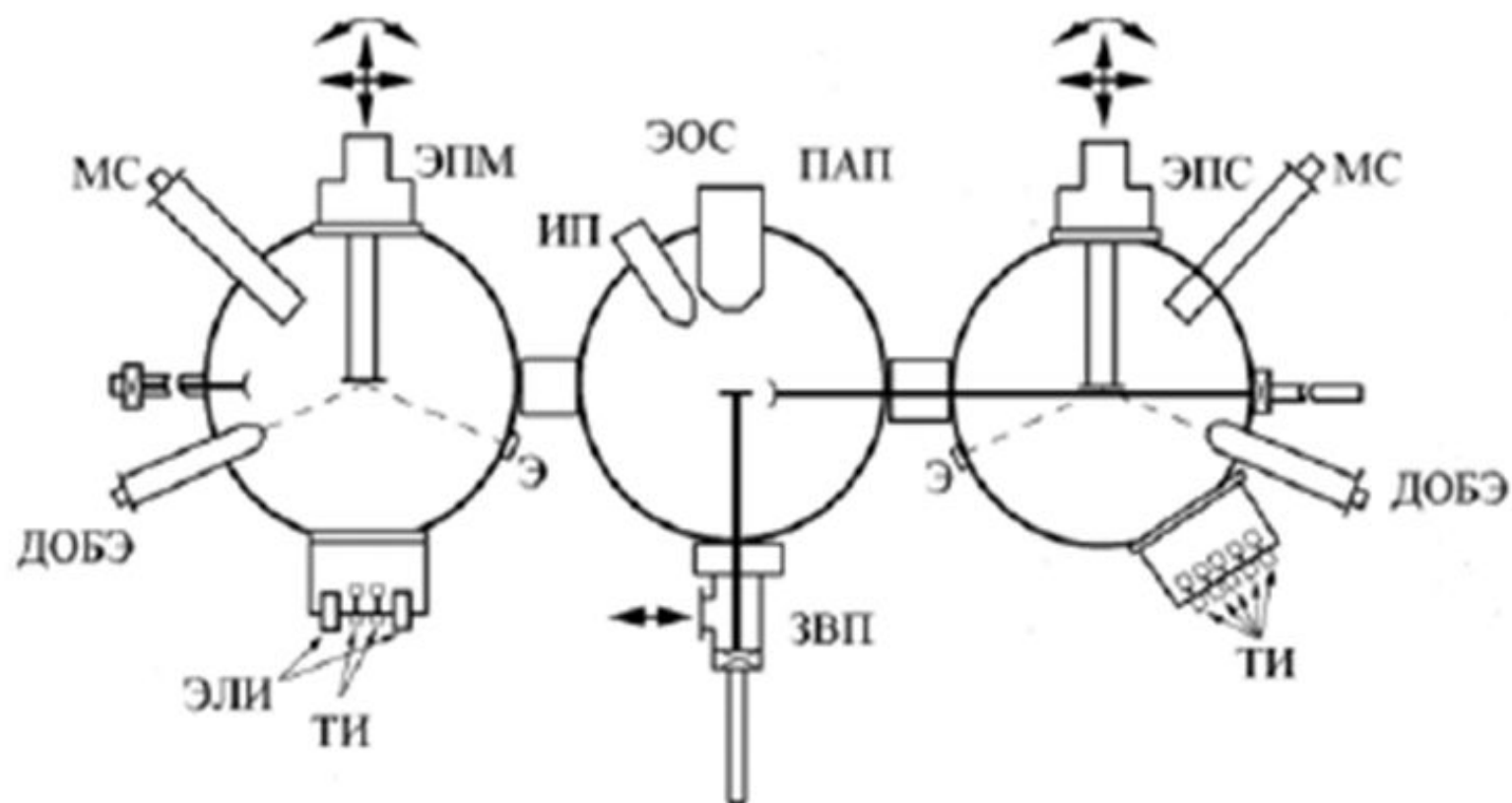
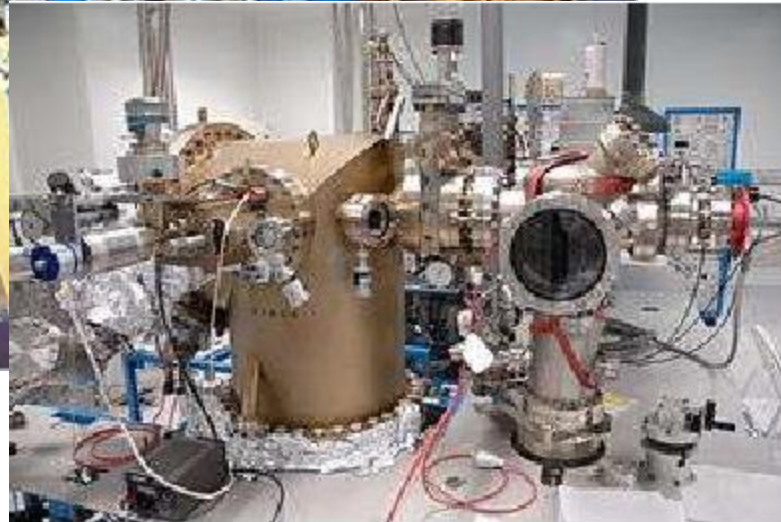
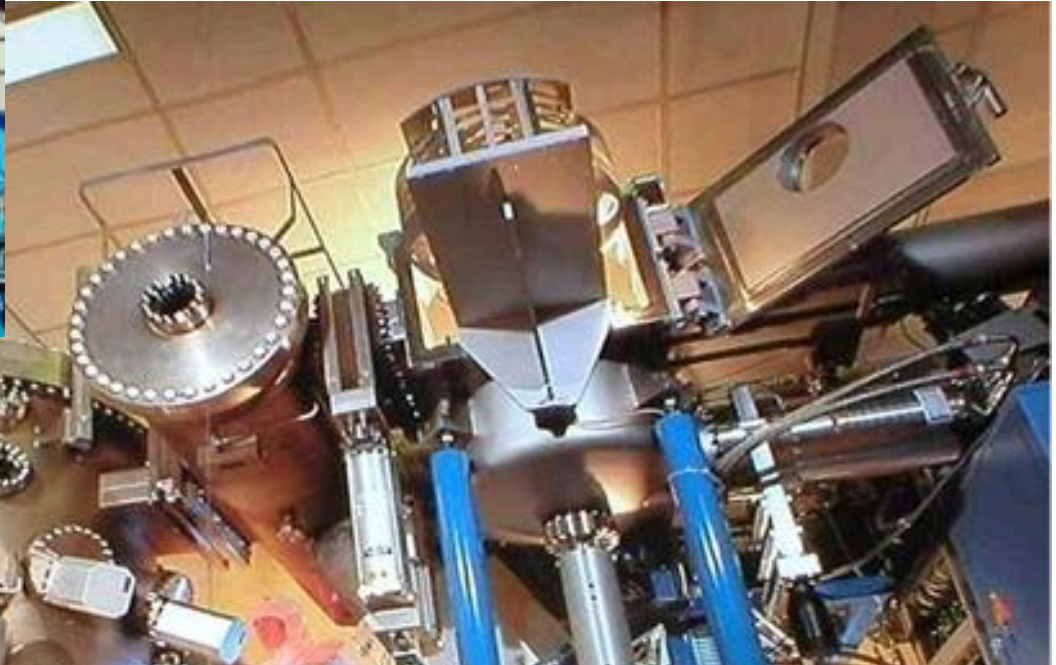


Схема многомодульной установки для МЛЭ:

ПАП – модуль подготовки и анализа подложек; ЭПМ – модуль эпитаксии элементарных полупроводников, металлов и диэлектриков; ЭПС – модуль эпитаксии полупроводниковых соединений; ЗВП – модуль загрузки и выгрузки подложек; МС – масс-спектрометры; ЭОС – электронный оже-спектрометр; ДОБЭ – дифрактометры отраженных быстрых электронов; Э – люминесцентные экраны; ИП – ионная пушка; ТИ – тигельные испарители; ЭЛИ – электронно-лучевые испарители.

# *Установки МВЕ*



Метод МЛЭ используется для изготовления квантовых точек, квантовых нитей, квантовых ям, сверхрешеток, плоских волноводов, псевдоаморфных пленок и различных наноструктур для полупроводниковых приборов, например, транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров, зеркал и т.п.

## Особенности молекулярно-лучевой эпитаксии:

- Испарение всех матричных элементов, а также легирующих примесей из индивидуальных молекулярных источников.
- Имеется возможность резкого прерывания молекулярного пучка любого из испаряемых веществ с помощью механических заслонок.
- Проведение эпитаксиального процесса в условиях сверхвысокого вакуума ( $p < 10^{-8}$  Па)
- Атомарно-чистая поверхность подложки перед эпитаксиальным наращиванием.
- Проведение эпитаксиального процесса при относительно низких температурах роста (500-650°C).
- Поддержание двумерного режима роста слоев, обеспечивающего получение атомарно-гладкой поверхности раздела выращиваемых гетероструктур.
- Низкая скорость эпитаксии - от 1 до 2 мкм в час (0,1 нм/с).
- Доступность фронта кристаллизации контролю различными физико-аналитическими методами.

## Основные преимущества технологии МЛЭ:

1. Высокая чистота процесса, обусловленная сверхвысоким вакуумом и использованием сверхчистых ростовых материалов. Возможность создания уникальных наноструктур с очень высокой чистотой, однородностью и малым количеством дефектов.

2. Возможность практически безинерционного управления составом выращиваемой структуры, достигаемая за счет большой скорости пролета молекулярных пучков к подложке.

3. Возможность непосредственно контролировать процесс роста методами масс-спектрометрии и дифракции быстрых электронов (ДБЭ), требующими высокого вакуума.

## К недостаткам технологии МЛЭ относятся:

1. Техническая сложность ростовой установки и неустойчивость процесса роста к изменению ростовых параметров предъявляют высокие требования к квалификации технологического персонала.
2. Малая скорость ростового процесса, составляющая, в среднем, 1мкм/час. С учетом всех подготовительных процедур, на выращивание одной эпитаксиальной структуры уходит полная рабочая смена.
3. Высокая стоимость выращиваемых структур, в которую входят затраты на амортизацию дорогостоящей установки, высокая стоимость сверхчистых ростовых материалов и затраты на оплату труда высококвалифицированного персонала.
4. Сложность поддержания высокого вакуума.

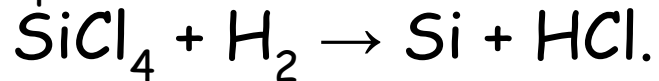
## Газофазная эпитаксия в не прямых процессах.

В наноэлектронике широко используются методы эпитаксии из газовой фазы, основанные на диссоциации и восстановлении химических соединений, в частности силановый (гидридный) и хлоридный методы.

**Силановый метод** основан на реакции термического разложения (пиролиза) моносилана  $\text{SiH}_4$  при температурах 950 - 1100 °C:



**Хлоридный метод** основан на гетерогенной реакции водородного восстановления тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  при температуре 1150-1250 °C:



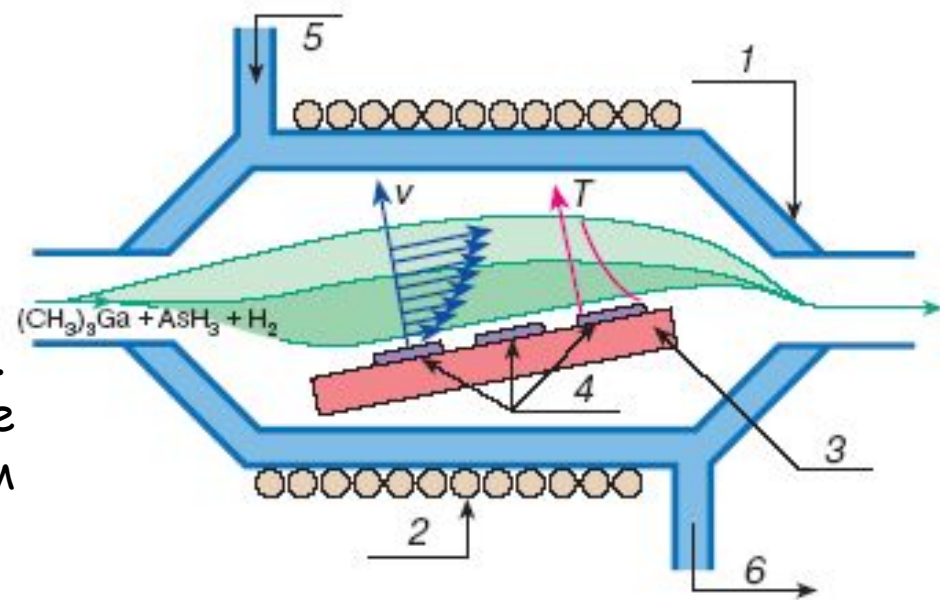
Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений  
Эпитаксиальный рост материалов путем осаждения на подложку продуктов термического разложения (пиролиз) молекул органических газов, содержащих необходимые химические элементы, называется **методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (MOCVD - Metalorganic Chemical Vapour Deposition)**. Этот термин был предложен создателем метода Гарольдом Манасевитом в 1968 году.

В отличие от МЛЭ при MOCVD рост происходит не в вакууме, а в присутствии газа при умеренных давлениях. При комнатных температурах металлоорганические соединения находятся в жидком или даже твердом состоянии. Поскольку эти вещества, как правило, имеют высокое давление паров, их можно легко доставить в зону химической реакции путем продувки газа носителя через жидкости или над твердыми телами, играющими роль источников.



В качестве газа носителя используют водород или инертные газы (гелий, аргон). Кристаллизация материала на нагретой подложке (рис.), расположенной в реакторе с холодными стенками, осуществляется при пропускании над ней однородной газовой смеси реагентов с газом-носителем. В результате пиролиза, при котором газообразные соединения разлагаются на компоненты на горячей поверхности, образуется стабильное твердое полупроводниковое соединение. Данные реакции проводятся в проточном охлаждаемом реакторе (горизонтального или вертикального типа) при атмосферном или пониженном давлении.

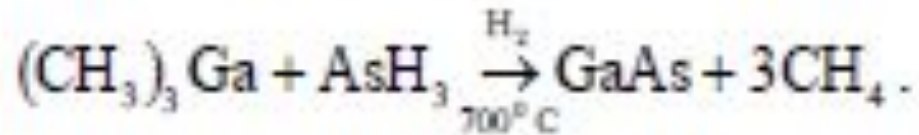
Рис. Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для МOCVD: 1 - корпус, 2 - катушка высокочастотного генератора для нагрева подложки, 3 - блок нагрева, 4 - подложки, 5,6 - водяное охлаждение (впуск и выпуск). Схематически показано распределение скоростей  $v$  и температуры  $T$  в газовом потоке в диффузионном слое вблизи подложки.



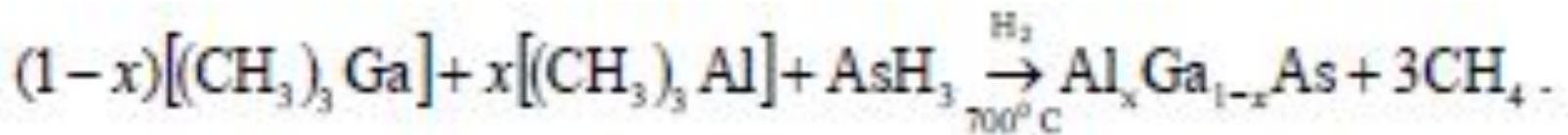
Температура пиролиза составляет 600-800 °С. Подложка и растущая пленка обычно нагреваются высокочастотным генератором. Снижая давление газовой смеси при выращивании соединений можно управлять градиентом изменения состава основных компонент и примесей в гетероструктуре. При пониженных давлениях выращивание ведется при больших, чем при атмосферном давлении скоростях газового потока, что позволяет получать более однородные слои.

В качестве примера рассмотрим реакции, протекающие в процессе MOCVD, при выращивании полупроводниковых соединений  $GaAs$  и  $Al_xGa_{1-x}As$ . Благодаря относительной простоте приготовления и легкости пиролиза в атмосфере молекулярного водорода для этого чаще всего используются метиловые и этиловые металлоорганики, которые поставляют атомы металлов с побочными продуктами реакции в виде метана или этана.

Химическая реакция, приводящая к росту GaAs из триметилгаллия и гидроида мышьяка, имеет вид



Подобная реакция используется для выращивания других двойных, тройных и четверных соединений. В частности  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  растет в результате следующей реакции



В этом случае атомная концентрация  $x$  алюминия в  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  определяется относительными начальными парциальными давлениями триметилгаллия и триметилалюминия в газовой фазе.

Методом MOCVD могут быть последовательно выращены многослойные, многокомпонентные эпитаксиальные структуры в едином ростовом цикле, поскольку к реактору можно подключить несколько источников различных материалов и изменять состав газовой смеси в реакторе.

Скорость, с которой можно обеспечить нужное изменение, зависит от геометрии реактора и величины полного потока газа через реактор.

При высоких скоростях потока изменение состава можно осуществлять достаточно быстро и, следовательно, можно получать гетеропереходы с резкой гетерограницей.

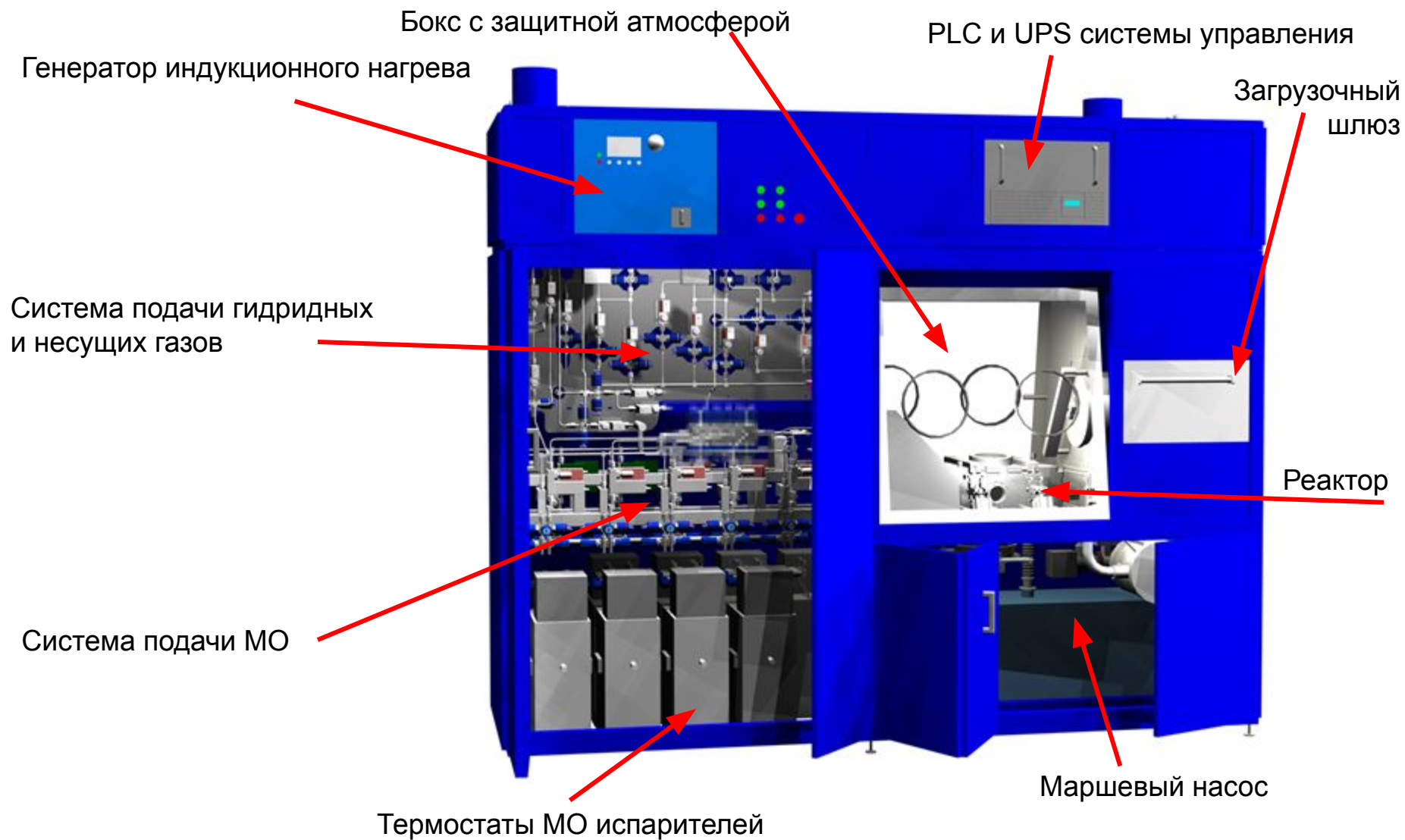
Методом MOCVD можно выращивать структуры достаточно высокого качества с толщиной отдельных слоев, составляющих всего 5-6 межатомных расстояний.

Достоинством технологии MOCVD является возможность получать структуры большой площади с высокой скоростью роста, удовлетворяющие требованиям массового промышленного производства.

Современные МOCVD установки (рис.) оснащаются горизонтальными «планетарными реакторами» (рис.), позволяющими работать одновременно с большим числом подложек, вращающимися в процессе роста гетероструктур. Это приводит к высокой однородности слоев по составу основных компонентов и легированию.



# Установка МОС-гидридной эпитаксии



## Природа полупроводников

Арсенид галлия (GaAs)

Фосфид индия (InP)

AlGaAs InGaAs AlGaP InGaP InAlP

InAlP InGaAs InAlAs InGaAlAs

InGaAsP

Антимонид индия (InSb)

Нитрид галлия (GaN)

InGaN

InGaAlN InGaAsN

Селенид цинка (ZnSe)

KPT (HgCdTe)

## Природа источников

### металлов

#### ■ Алюминий

- Триметил алюминия  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$
- Триэтил алюминия  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

#### ■ Галлий

- Триметил галлия
- Триэтил галлия
- Триизопропил галлия  $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$

#### ■ Индий

- Триметил индия
- Триэтил индия

#### ■ Кадмий

- Диметил кадмия

#### ■ Кремний

- Моносилан  $\text{SiH}_4$
- Дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$

#### ■ Цинк

- Диэтилцинк

### неметаллов

#### Азот

Фенилгидразин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$   
Диметилгидразин  $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$   
Аммиак  $\text{NH}_3$

#### Фосфор

Фосфин  $\text{PH}_3$

#### Мышьяк

Арсин  $\text{AsH}_3$   
Фениларсин  $\text{AsH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

#### Сурьма

Триметил сурьмы  
Триэтил сурьмы  
Стибин  $\text{SbH}_3$

#### Теллур

Диметил теллура  
Диэтил теллура  
Диизопропил теллура

### Достоинства ГФЭ:

1. Существенно большие, чем в МЛЭ, простота и устойчивость процесса роста.
2. Приблизительно в десять раз большая скорость роста (около 10 мкм/час).
3. Более дешевые ростовые материалы (по сравнению с МЛЭ).

### Недостатки ГФЭ:

1. Невозможность обеспечить высокую чистоту технологического процесса.
2. Невозможность непосредственно контролировать процесс роста.
3. Технические сложности, связанные с высокой токсичностью используемых материалов.



## Эпитаксия в жидкой фазе

Метод жидкофазной эпитаксии заключается в наращивании монокристаллического слоя полупроводника из расплава или раствора-расплава, насыщенного полупроводниковым материалом. Полупроводник эпитаксиально кристаллизуется на поверхности подложки, погружаемой в расплав, при его охлаждении. Из вещества наращиваемого слоя готовится шихта, затем легирующая примесь (может быть подана и в виде газа) и металл-растворитель, имеющего низкую температуру плавления и хорошо растворяющий материал подложки (Ga, Sn, Pb). Процесс проводят в атмосфере азота и водорода (для восстановления оксидных плёнок на поверхности подложек и расплава) или в вакууме (предварительно восстановив оксидные плёнки). Расплав наносится на поверхность подложки, частично растворяя её и удаляя загрязнения и дефекты.

После выдержки при максимальной температуре начинается медленное охлаждение. Расплав из насыщенного состояния переходит в пересыщенное и избытки полупроводника осаждаются на подложку, играющую роль затравки.

Существуют ряд типов контейнеров для проведения эпитаксии из жидкой фазы: вращающийся (качающийся), пенального, поршневого и шибберного типов.

Следует отметить, что в современной полупроводниковой промышленности данный метод уже **практически не используется**, ввиду сложности контроля параметров получаемых пленок (толщина, однородность толщины, значение стехиометрического коэффициента), их относительно низкого качества (?), малой производительности(?). Однако, для некоторых «экзотических» полупроводниковых соединений на данный момент метод **является единственно возможным**. В последнее время **значительно совершенствуется** и применяется, пока в лабораторных исследованиях, для наноэлектроники.

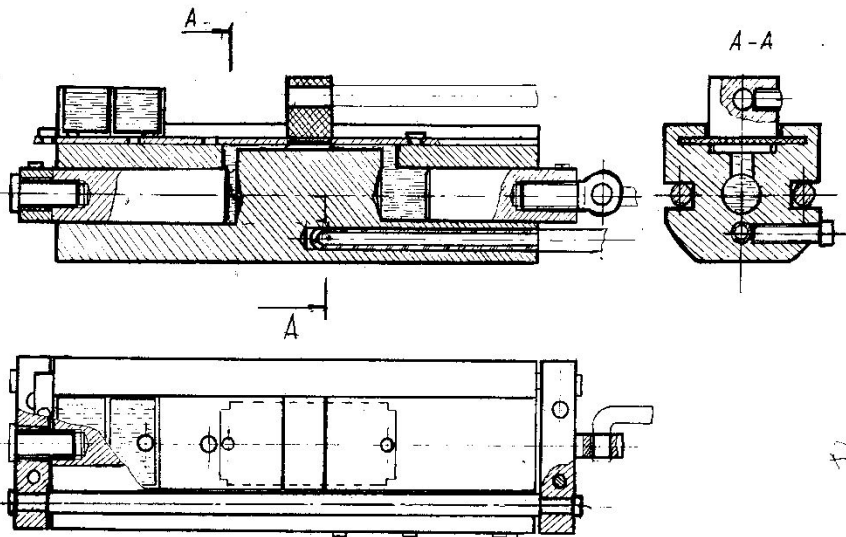


Рис. 36. Схема кассеты для получения эпитаксиальных слоев при импульсном охлаждении подложки.

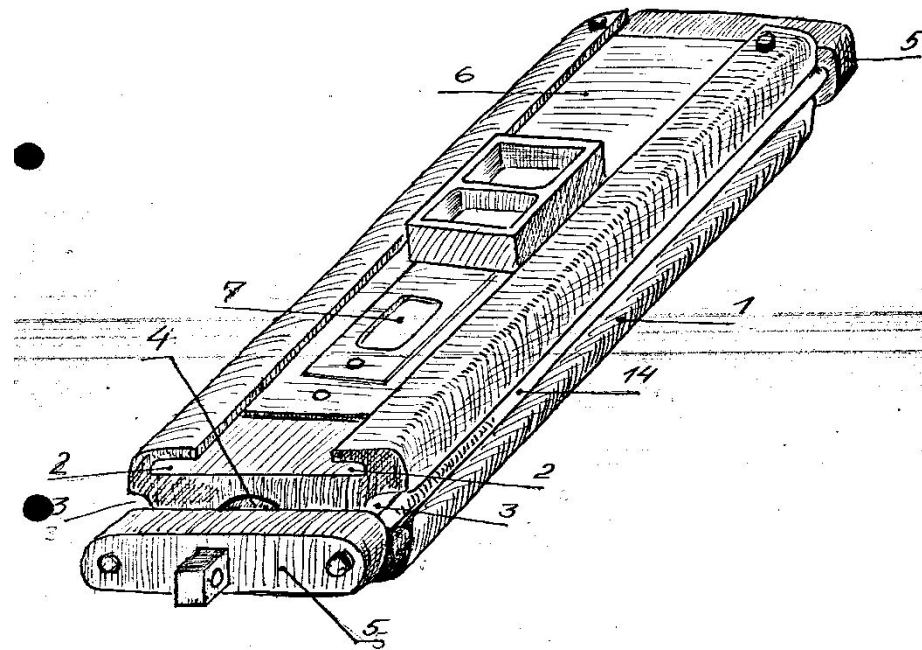


Рис. 34. Общий вид поршневой кассеты для выращивания субмикронных слоев из жидкой фазы.

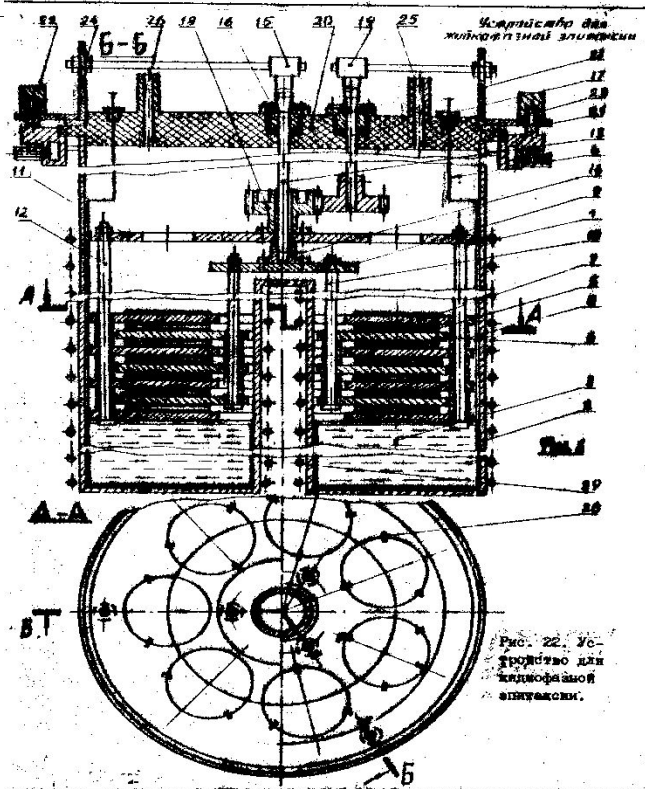


Рис. 22. Устройство для выращивания эпитаксиальных структур из жидкой фазы.

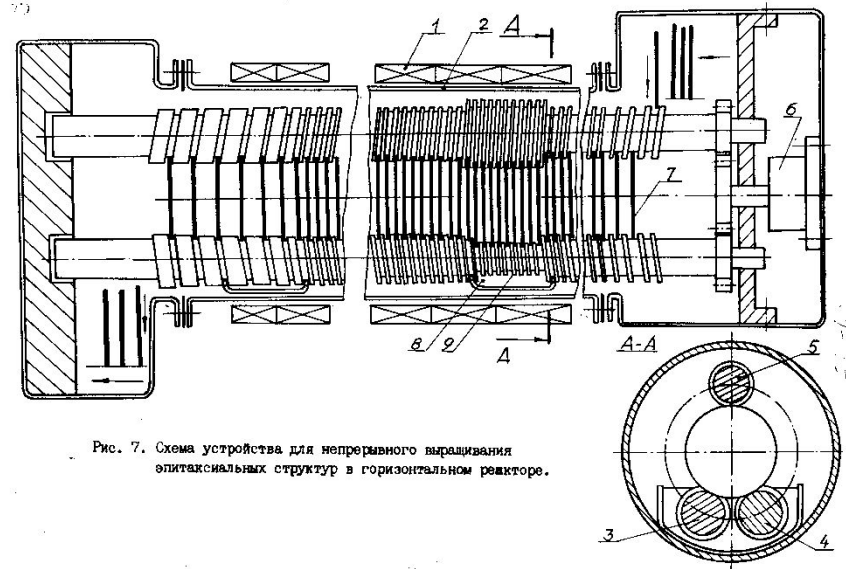
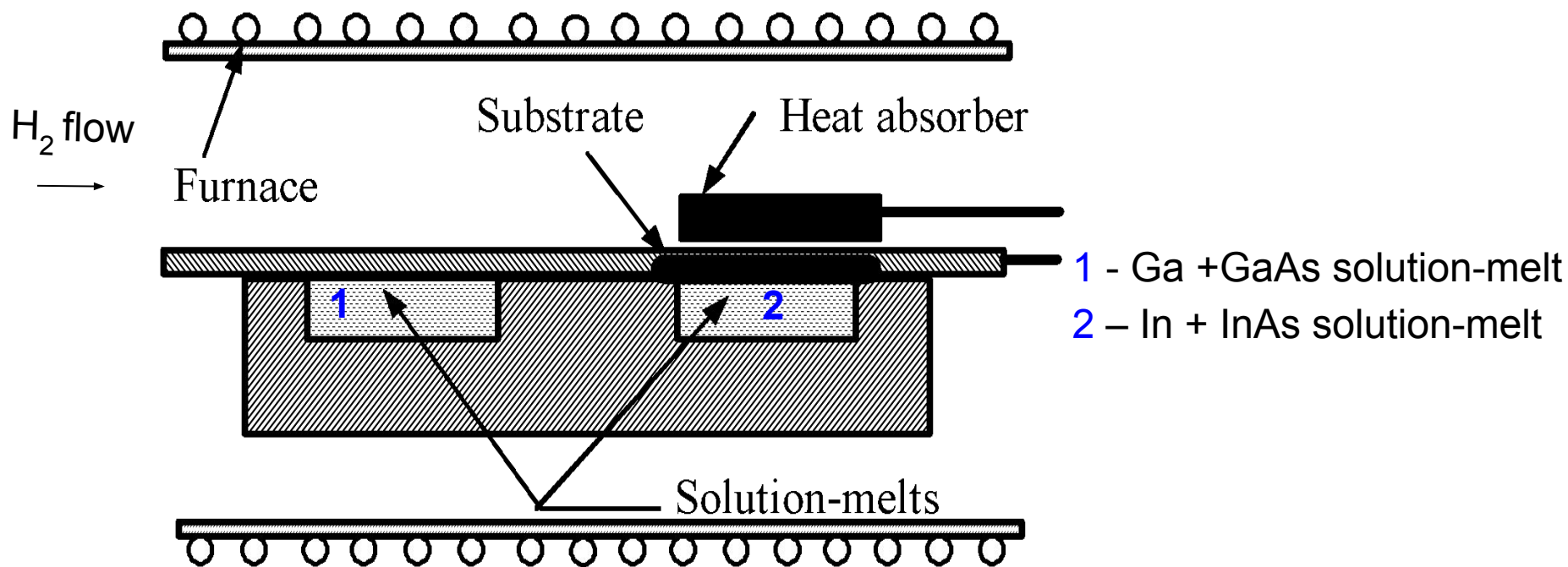


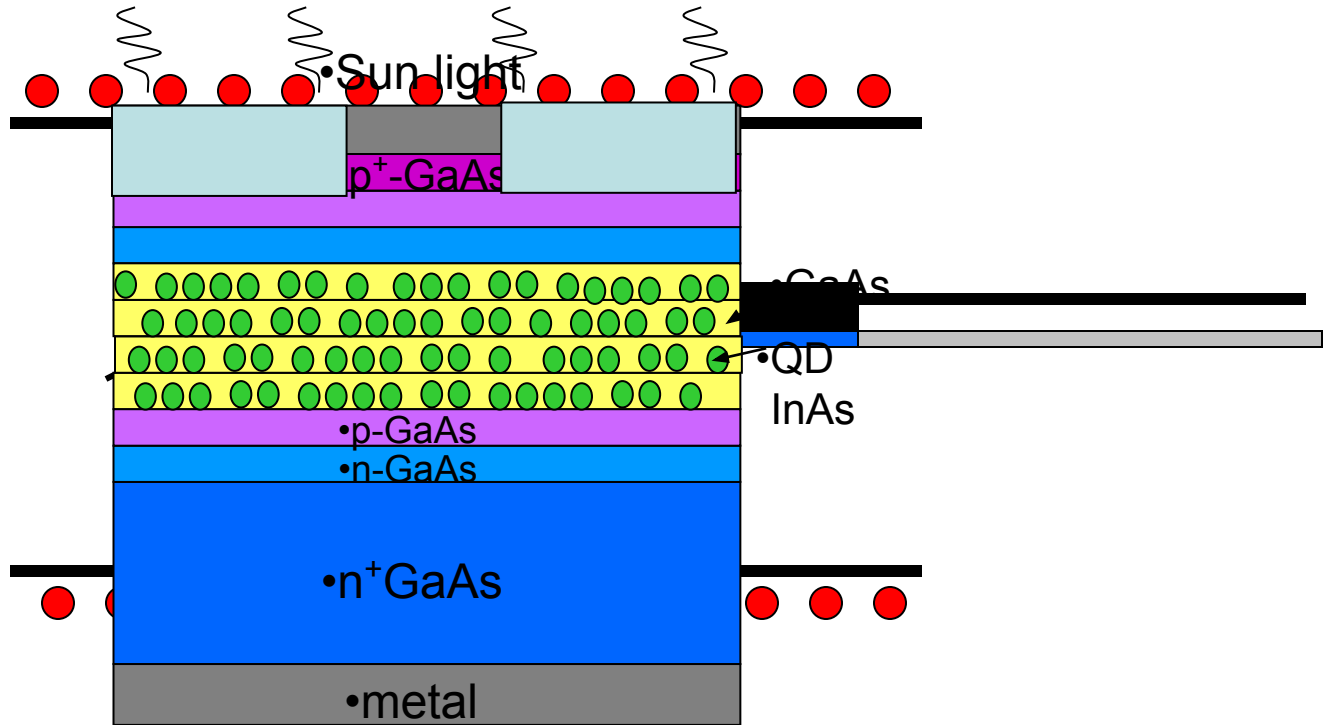
Рис. 7. Схема устройства для непрерывного выращивания эпитаксиальных структур в горизонтальном реакторе.

## Содержание процесса выращивания НГЭС методом ЖФЭ с ИОП:


1. Нагрев подложки и раствора-расплава до определенной температуры
2. Приведение в контакт лицевой поверхности подложки с раствором-расплавом
3. Помещение теплопоглотителя (температура ниже, чем подложки и раствора-расплава) на тыльную сторону подложки. Рост массива квантовых точек или слоев осуществляется в течение времени, пока теплопоглотитель нагреется до температуры подложки и раствора-расплава. Процесс роста КТ является самоорганизованным на поверхности подложки и саморегулируемым во времени.



# Технология (ЖФЭ с ИОП) выращивания многослойных наногетероэпитаксиальных структур с квантовыми точками (НГЭС КТ)

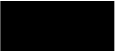


 •Нагреватель

 Квантовые точки (КТ)

 •Подложка

 Раствор с расплавом материала КТ

 •Теплопоглотитель

 Спейсерный слой

 Раствор с расплавом материала спейсера

## Чем обусловлено возрождение методов ЖФЭ?

Выращивание, например, массивов КТ осуществляется по механизму Странского-Крастанова при различии в несколько процентов постоянных решеток материала КТ и матричного материала, используемого в качестве подложки и спейсерных слоев в многослойных НГЭС. Формирования массивов КТ включает рост на поверхности подложки упруго-напряженного «смачивающего» слоя материала КТ, на поверхности которого, при достижении некоторой критической толщины, в местах нониуса совершенства, происходит образование КТ.

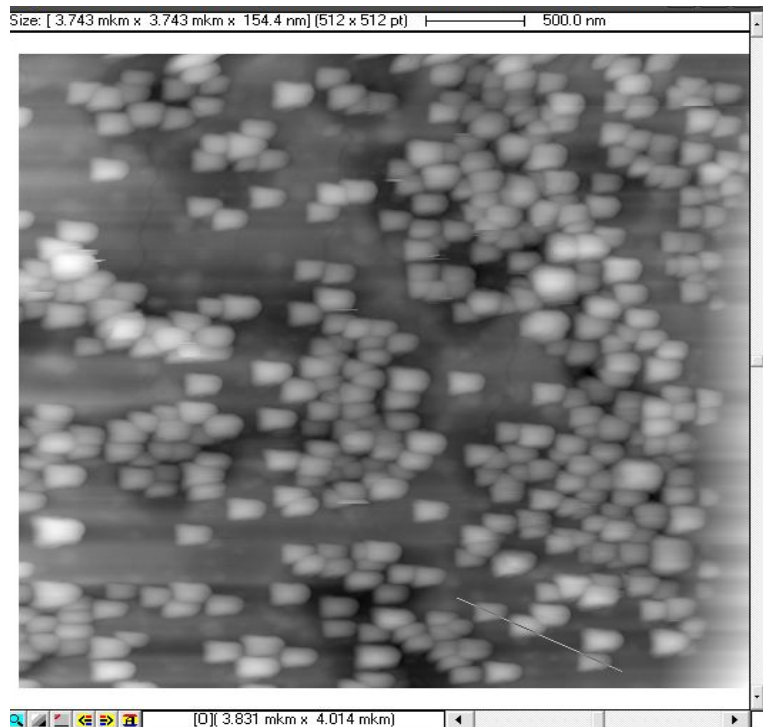
При перемещении носителей заряда вдоль оси многослойной НГЭС наличие «смачивающего» слоя между КТ приводит к генерационно-рекомбинационному току, который не позволяет реализовать характеристики, предсказываемые для приборов, созданных на основе НГЭС, не содержащих «смачивающих» слоев.

Методы МЛЭ и МОСVD, нашедших широкое применение для получения различных НГЭС, не позволяют получать НГЭС без «смачивающих» слоев между КТ.

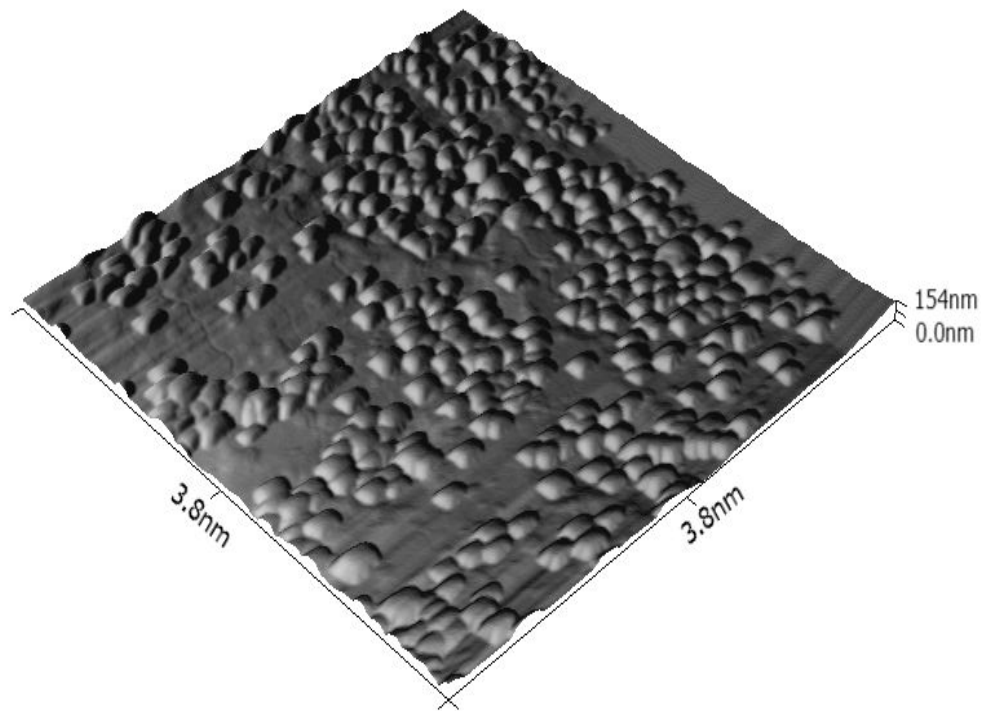
Методы выращивания НГЭС в процессе ЖФЭ позволяют получать массивы КТ не содержащие упруго-напряженные «смачивающие» слои в промежутках между КТ. Формирование массива КТ в этом процессе определяется разностью химических потенциалов  $\Delta\mu_{ST}$  атомов кристаллизуемого вещества в жидкой  $\mu_L$  и твердой  $\mu_S$  фазах, при наличии упругой энергии  $U(x)$ , приходящейся на один атом с координатой  $x$  в упруго-напряженной области, в соответствии с выражением

$$\Delta\mu_{ST} = \mu_T - \mu_S - U(x) = \Delta\mu - U(x)$$

При  $U(x) < \Delta\mu$  - происходит процесс кристаллизации, а при  $U(x) > \Delta\mu$  - процесс растворения.



Двумерная



Трёхмерная



# *Установки LPE PCS*



## *Сравнение технологии получения наногетероструктур на основе соединений III-V*

	<i>МЛЭ</i>	<i>MOCVD</i>	<i>ЖФЭ с ИОП</i>
<i>Условия роста</i>	<i>Вакуум <math>5 \times 10^{-11}</math> Torr</i>	<i>Водород <math>10^{-3} \div 1</math> bar</i>	<i>Водород 1 bar</i>
<i>Основные используемые материалы</i>	<i>Ga, As, P, GaAs, InAs</i>	<i>AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>Ga, In, Al, GaAs, InAs</i>
<i>Процесс</i>	<i>Циклический</i>	<i>Циклический</i>	<i>Непрерывный</i>
<i>Температура роста</i>	<i>1200 ÷ 500 °C</i>	<i>500 °C</i>	<i>450 °C</i>
<i>Стоимость оборудования, \$ млн.</i>	<i>2 ÷ 2.5</i>	<i>1.5 ÷ 2.0</i>	<i>0.25 ÷ 0.3</i>
<i>Поверхностная плотность квантовых точек</i>	<i><math>5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}</math></i>	<i><math>5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}</math></i>	<i><math>5 \times 10^{11} \div 10^{12} \text{ см}^{-2}</math></i>

## Процесс пар - жидкость - твердое тело.

Сочетает в себе методы газовой и жидкостной эпитаксии. На поверхность полупроводниковой подложки наносят тонкий слой металла, образующего жидкую фазу эвтектического состава, что позволяет использовать низкие температуры эпитаксии. Атомы полупроводника осаждаются из газовой фазы и диффундируют через слой жидкости к границе с подложкой, где происходит их кристаллизация. Так как толщина слоя расплава не превышает 1 мкм, то скорость роста эпитаксиального слоя практически не зависит от времени диффузии атомов в расплаве.

# Механизм Vapor-Liquid-Solid (VLS): направленный рост при гетероэпитаксии

*каталитическое разложение реагента в MOCVD; часто катализатор - Au*

**InP на Si(111), 300 – 375 C**

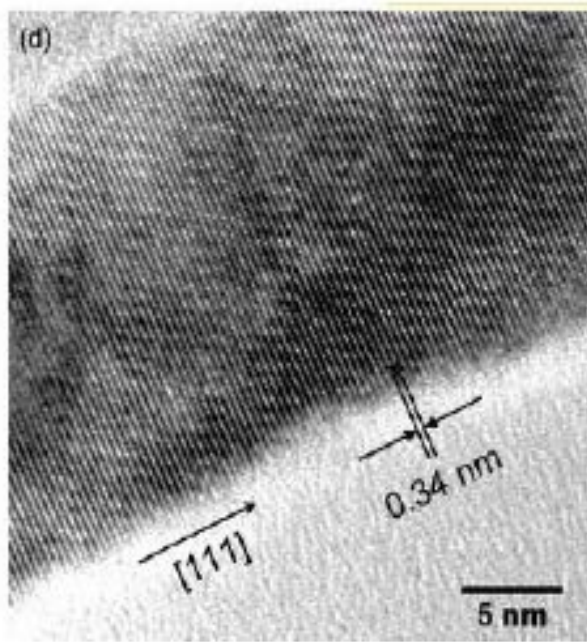
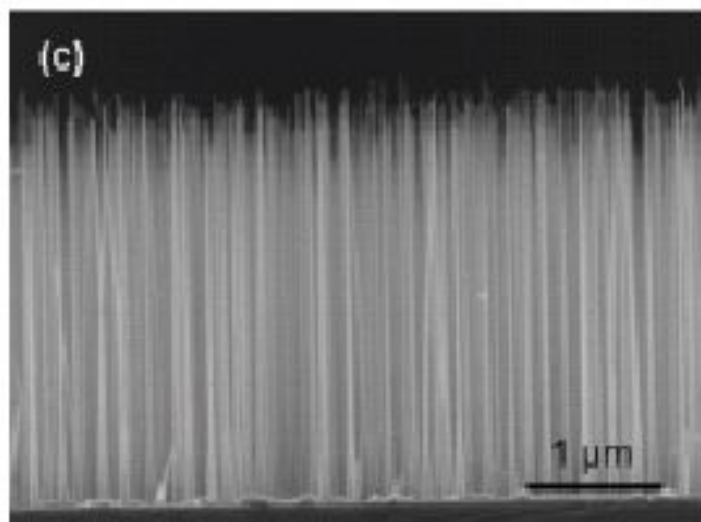
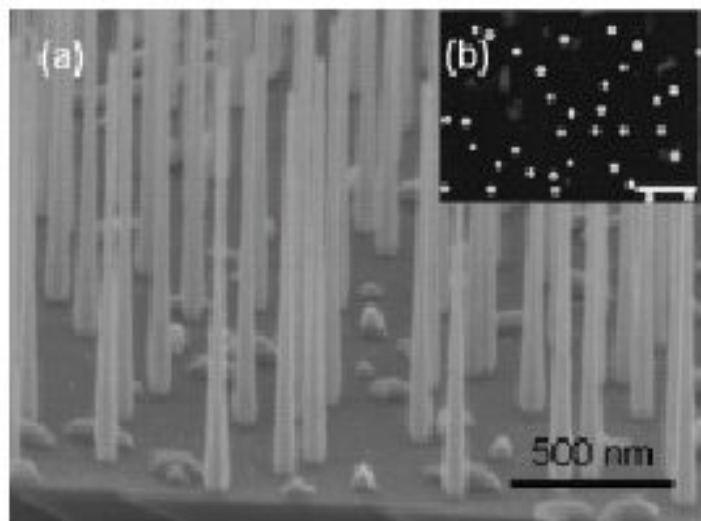
Триметилиндий → островки (капли) In,  
(In – катализирует и локализует рост)



То же + третбутилфосфин



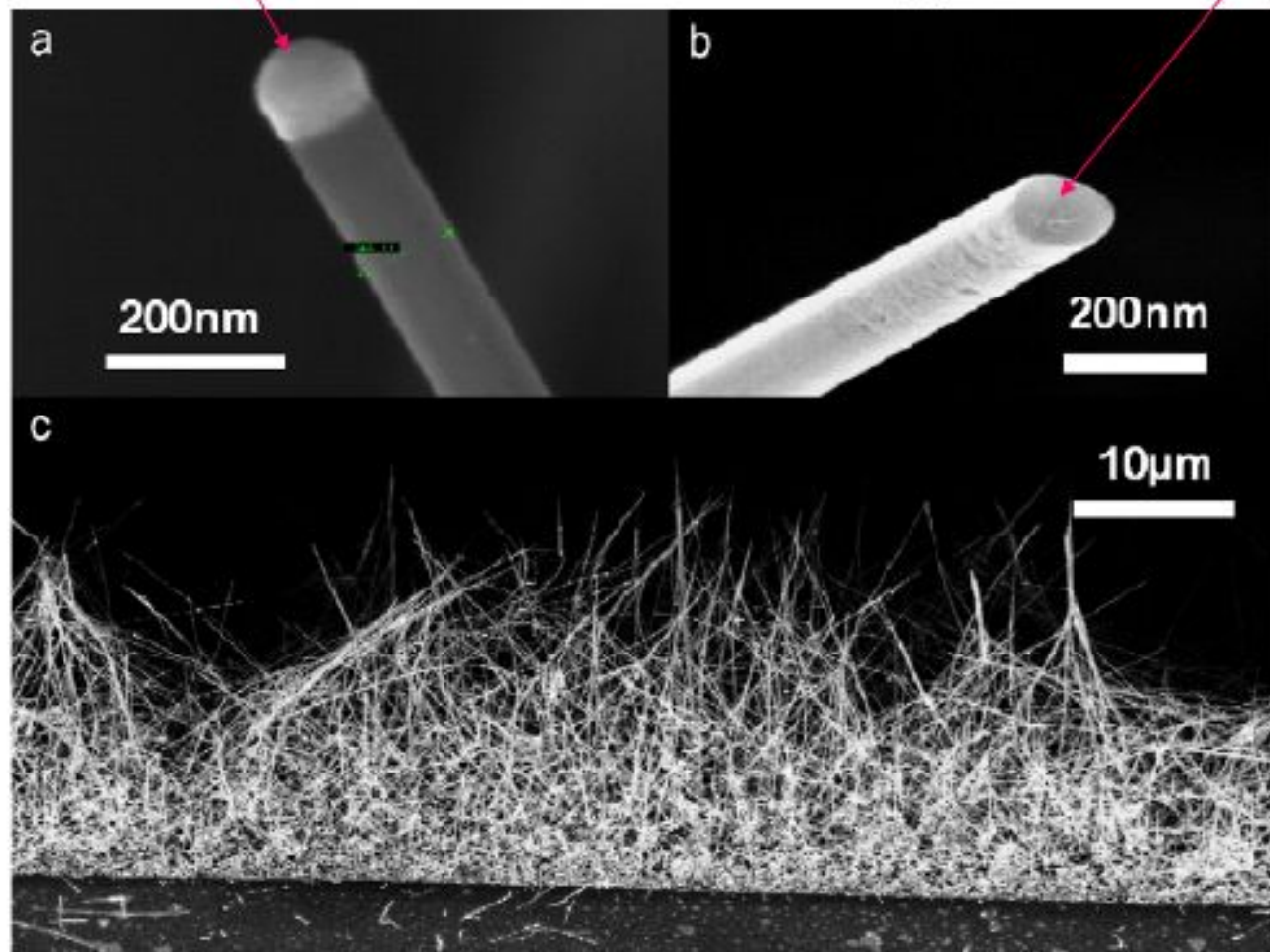
Остановка роста  
прекращением  
подачи прекурсора  
индия



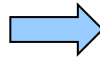
## Механизм Vapor-Liquid-Solid (VLS): направленный рост кремния

Cu катализатор

После растворения Cu и окисления  
наружных слоев



Радиационнстойкие нано- и микрокристаллы InSb, InAs,  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ , GaAs, Si

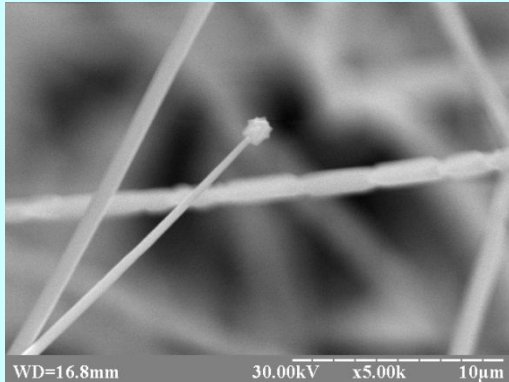


Сенсоры магнитного поля

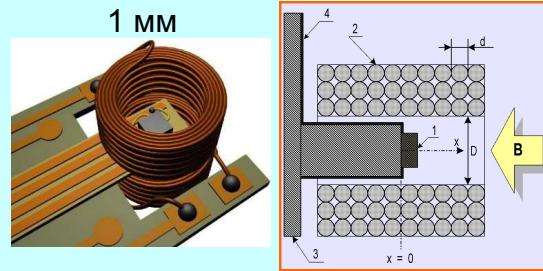


Магнитоизмерительная аппаратура

### Нанокристаллы



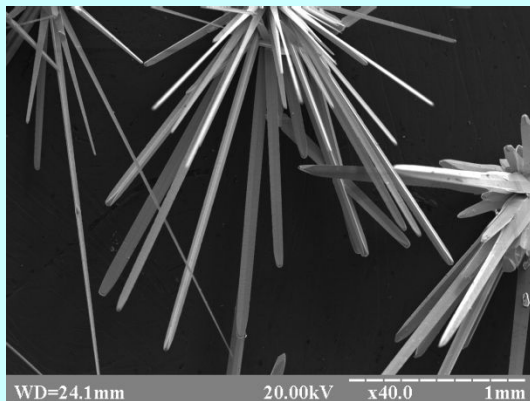
### Сенсоры и магнитоизмерительные зонды



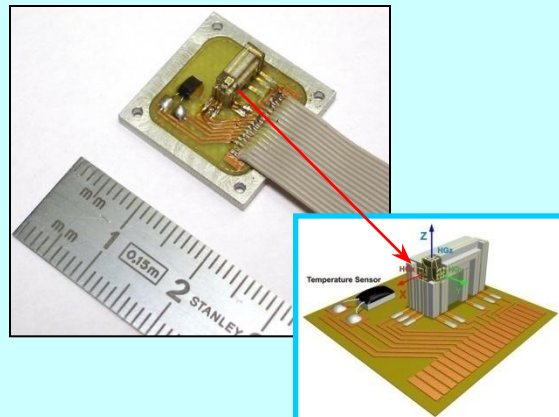
### Магнитометры



### Микрокристаллы



### 3D зонд



### 3D магнитометр



# ВЫВОДЫ

Эпитаксиальные структуры отличаются следующими характерными свойствами:

1. По уровню структурного совершенства, отсутствию дефектов и примесей, эпитаксиальные слои значительно превосходят объемные материалы ( в том числе и материал подложки) .

2. Химический состав выращиваемых слоев может управляемым образом меняться, что позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами.

Технология предполагает также возможность управляемого легирования слоев непосредственно в процессе роста.

3. Эпитаксия позволяет выращивать чередующиеся слои различного состава, причем, благодаря наличию атомно-резких границ, толщины слоев могут уменьшаться вплоть до атомных размеров. Выращенные таким образом структуры (квантовые ямы, сверхрешетки) приобретают уникальные физические свойства, отсутствующие у объемных материалов.

4. Качество поверхности эпитаксиального слоя значительно превосходит качество исходной поверхности подложки. Это позволяет создавать структуры с почти атомарно плоскими гетеросграницами.



Благодаря этим особенностям, эпитаксиальные гетероструктуры приобретают следующие уникальные электрические и оптические свойства:

1. Высокое структурное совершенство эпитаксиальных слоев позволяет значительно снизить рассеяние свободных носителей и увеличить, тем самым, электрическую подвижность в материале.

2. Из-за крайне малого количества дефектов и примесей, являющихся ловушками для электронов дырок и экситонов, эпитаксиальные структуры отличаются высоким квантовым выходом люминесценции, что резко повышает эффективность работы гетеролазеров и светодиодов, созданных на их основе.

3. Энергетическая структура тонких эпитаксиальных слоев во многом определяется эффектом размерного квантования, что позволяет, изменяя толщину слоев, направленным образом изменять их оптические характеристики.

4. Полупроводниковые эпитаксиальные гетероструктуры характеризуются исключительно быстрой электрической и оптической динамикой, что крайне важно для создания сверхскоростных электронных и вычислительных устройств.

## Преимущества эпитаксиального роста:

1. Наличие заранее приготовленной кристаллической плоскости, задающей направление роста и структуру выращиваемого слоя.
2. Неравновесный характер процесса роста, обусловленный тем, что температура ростовой поверхности существенно ниже температуры плавления.
3. Наличие эффективной поверхностной диффузии атомов ростовых материалов.
4. Высокая чистота ростовых материалов и отсутствие контакта выращиваемой структуры с элементами конструкции.

## **Контрольные вопросы.**

1. Что Вы знаете о технологиях «сверху вниз» и «снизу вверх».
2. Что Вы знаете об эпитаксии в наноэлектронике?  
Классифицируйте эпитаксиальные процессы.
3. Что является объектами эпитаксиальных нанотехнологий?
4. Расскажите об основных механизмах роста тонких эпитаксиальных пленок.
5. Что Вы знаете об эпитаксии из газовой фазы?  
Классифицируйте методы газофазной эпитаксии.
6. Молекулярно-лучевая эпитаксия: основы, особенности, аппаратное оформление, преимущества и недостатки.
7. Расскажите об не прямых процессах газофазной эпитаксии.
8. Жидкофазная эпитаксия в наноэлектронике: основы, особенности, аппаратное оформление, преимущества и недостатки.
9. Что Вы знаете о процессе пар-жидкость-твердое тело?
10. Расскажите о свойствах, характерных особенностях и преимуществах эпитаксиального роста.