

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУР

Чернышов Н.Н., Панченко А.Ю., Сергеев П.Ю., Щербак Е.Л., Лупиков В.С.\*

Харьковский национальный университет радиоэлектроники

61166, Харьков, пр.Ленина 14, тел.:(057)7021362

E-mail: [chernyshov@kture.kharkov.ua](mailto:chernyshov@kture.kharkov.ua)

\*Харьковский технический университет "ХПИ"

Main trend of modern technique development is functional objects of the small sizes usage. As example the electronic technique in which microminiaturisation of devices demands application of the elements which sizes make some micron can serve. Uniqueness of such objects properties (nanostructures) is in many respects defined by the nuclear and electronic processes having the quantum harak-rubbed. Investigation of these processes not always is possible within the limits of traditional representations of nanostructures physics, because very small sizes are nonequilibrium enough systems, however processes in them often analyze on the basis of the approaches peculiar to equilibrium objects. Now intensive development of the phenomena in small size systems theory is occurs. Superficial nanostructures are object of attention of scientists thanking their unique properties. In work examples of such structures, modern ways of their reception are considered.

### Введение

Под терминами "поверхность" или "межфазная граница" обычно понимают слой вещества конечной толщины, разделяющий различные объемные фазы. Его толщина определяется теми конкретными свойствами, которые изучаются и составляет, как правило, несколько атомных слоев вещества. Несмотря на то что при анализе поверхностных явлений обычно используют модель однородной поверхности, даже в случае наиболее совершенных кристаллов поверхность оказывается сильно неоднородной по структурным, электрическим и химическим свойствам. Современные методы исследования позволили установить, что на межфазных границах даже наиболее качественных кремниевых структур помимо точечных дефектов наблюдаются структурные макродефекты в виде кластеров - небольших скоплений атомов Si и молекул SiO<sub>2</sub>, других адсорбированных молекул, химических группировок с локальными концентрациями, значительно превосходящими средние величины по всей поверхности. Указанные неоднородности заметно влияют на электрофизические характеристики тонкопленочных структур. При переходе к нанообъектам или системам, включающим наноструктуры в качестве составных частей, ситуация становится еще более сложной. Если все размеры системы уменьшаются, то число атомов в приповерхностном слое (так называемой S-фазе) становится соизмеримо с количеством атомов в

остальном объеме (V-фазе) и известные характерные свойства V-фазы существенно изменяются. Эти изменения обычно называют размерными эффектами. Они могут иметь различную природу. Структурные эффекты проявляются в виде изменения межатомных расстояний, перестройки кристаллической структуры вплоть до перехода в аморфное состояние, при химических эффектах изменяется стехиометрический состав вещества. В порах  $\text{SiO}_2$  поверхностная дефектность кристаллической фазы благодаря влиянию матрицы выражена меньше. Для поверхностных структур с нанометрическими размерами напряженности локальных электрических полей приближаются к внутриатомным полям ( $E \sim 10^8\text{-}10^9$  В/см), когда начинают проявляться эффекты изменения электронно-зонной структуры и электронно-колебательных состояний. Это приводит к существенному изменению некоторых важных электрофизических свойств, например электрической восприимчивости, механической деформации объема твердотельной матрицы - так называемый обратный пьезоэффект, обнаруженный на поверхности  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdS}$  [1-3].

## 1 Сверхрешетки

Идея создания искусственных периодических структур или сверхрешеток с периодом в несколько нанометров зародилась при изучении резонансного туннелирования через двойные и более сложные потенциальные барьеры и при поиске новых объектов, обладающих отрицательным дифференциальным сопротивлением. То есть таких объектов, в которых на некотором участке вольт-амперной характеристики величина тока уменьшается с ростом напряжения. Они пригодны для создания генератора сверхвысокочастотных колебаний. Эта идея впервые была высказана Л.В. Келдышем. Если периоды сверхрешетки будут меньшими, чем длина свободного пробега электронов, то при наличии почти идеальных границ вся электронная система перейдет в квантовый режим с особыми характеристиками. Для реализации требуемой искусственной периодичности были предложены два типа сверхрешеток: сверхрешетки с переменным легированием, в которых периодичность параметров создается введением небольшого количества примеси в узкие, строго ограниченные части кристаллической структуры, и сверхрешетки с переменным составом, в которых чередуются тонкие слои материалов различного состава. Последнюю называют композиционной сверхрешеткой. Схематическое изображение и зонные структуры двух этих видов показаны на рис. 1. На рисунке дан вид и пространственный ход краев энергетических зон вдоль оси роста (показана стрелкой) сверхрешеток на структуре  $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  с периодом  $d$ , имеющей толщины слоев  $d_i$ ,  $d_n$ ,  $d_p$  с концентрациями носителей заряда  $n_i$ ,  $n_n$ ,  $n_p$ : а - легированная сверхрешетка, б - композиционная сверхрешетка.  $E_v$ ,  $E_c$  энергетические уровни зон валентной и проводимости соответственно,  $E_F$  - уровень Ферми. Сверхрешетки с переменным легированием или  $n_i p_i$ -структуры представляют собой новый тип искусственных периодических полупроводниковых структур с управляемой концентрацией носителей и управляемой шириной запрещенной зоны. Одна из первых и типичных структур такого типа была получена из периодической последовательности тонких (5-100 нм) слоев полупроводникового материала арсенида галлия  $\text{GaAs}$  (обозначается как слой  $i$ ), легированных  $\text{Si}$  (слой  $n$ -проводимости) и  $\text{Be}$  (слой  $p$ -проводимости), показана на рис. 1, а. Поле объемного заряда ионизированных примесей, меняющееся в направлении чередования этих слоев, создает параллельную периодическую модуляцию энергетических зон (рис. 1, а, правый), приводящую к необычным электрическим и оптическим свойствам материала. Периодический потенциал расщепляет зону проводимости и валентную зону на подзоны.

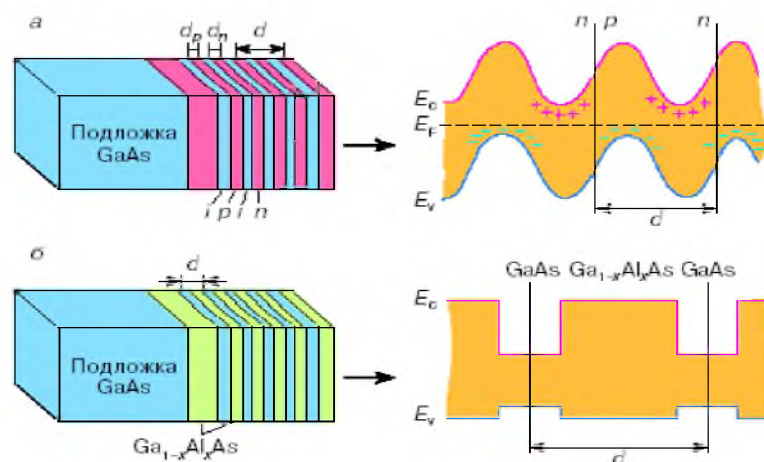


Рисунок 1 - Вид и пространственный ход краев энергетических зон вдоль оси роста

Периодический потенциал расщепляет зону проводимости и валентную зону на подзоны. Сверхрешетки  $pn$  на основе GaAs имеют непрямую в реальном пространстве запрещенную зону с электронами и дырками, разнесенными на половину периода сверхрешетки. Эффективная ширина запрещенной зоны и концентрация носителей не являются фиксированными, а зависят от толщины слоев, составляющих решетку, концентрации легирующей примеси и могут быть управляемы извне внешним напряжением или оптическим возбуждением. В композиционных сверхрешетках с контактом двух и более различных материалов за счет разницы кристаллографических параметров на границах возникает неизбежное, хотя иногда и очень малое рассогласование кристаллических решеток. Чтобы избежать дефектов и напряжений на этих границах, подбирают пары с достаточно хорошим согласованием параметров. Однако если слои являются достаточно тонкими, то различие в их постоянных решетки может компенсироваться однородными механическими напряжениями.

## 2 Методы получения поверхностных наноструктур

*Молекулярно-лучевая эпитаксия.* Момент, когда реализация новых идей, казалось, начинает ограничиваться предельными возможностями технологии, был успешно преодолен с появлением метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), который представляет собой результат фантастического усовершенствования старого, широко применявшегося для получения металлических пленок способа - испарения вещества в вакууме. Использование чистых источников испаряемых материалов, сверхвысокий вакуум, точный контроль температуры подложки, различные методы диагностики растущей пленки в сочетании с компьютерной системой управления параметрами процесса - все это, вместе взятое, привело к созданию качественно новой технологии, способной решать задачи, ранее казавшиеся невыполнимыми. Процесс МЛЭ - это процесс испарения и конденсации вещества в сверхвысоком вакууме ( $P < 10^{-9}$  мм рт. ст.). Проводят его в специальной камере, схематическое изображение которой показано на рис. 2 [3]. На рисунке показано схематическое изображение ростовой камеры установки МЛЭ: 1 - флуоресцентный экран дифрактометра, 2 - заслонки эффузионных испарительных ячеек, 3 - эффузионные испарители с веществом, 4 - экраны с азотным охлаждением, 5 - электронная пушка дифрактометра, 6 - основная заслонка, 7 - вращающийся держатель подложки, 8 - ионизационный индикатор, 9 - шлюзовой клапан с вакуумным шлюзом для смены образцов, 10 - смотровое окно, 11 - ось двигателя для вращения подложки и питание нагревателя подложки. Пунктиром показан ход электронного луча дифрактометр. Наличие вакуумного шлюза позволяет менять подложки, сохраняя высокий вакуум. Для уменьшения давления остаточных газов вся свободная площадь камеры ограждается экранами, охлаждаемыми жидким азотом. Эффузионные (эффузия - медленное истечение газа) испарительные ячейки выполняются из тугоплавкого материала, например нитрида бора.

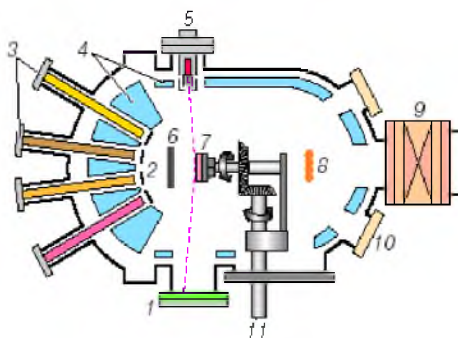
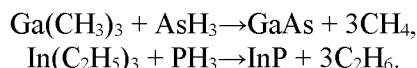


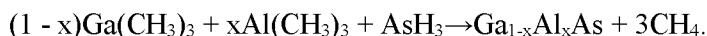
Рисунок 2 - Схематическое изображение ростовой камеры установки МЛЭ

После того как камера МЛЭ откачана, экран охлажден жидким азотом, а испарители выведены на требуемую температуру, нагревается подложка. Для арсенида галлия ее температура должна составлять около 600°C, для кремния - не ниже 850°C. Процесс роста слоев начинается при открытии основной заслонки и заслонок соответствующих испарителей. Сверхвысокий вакуум и малая скорость поступления атомов на растущую поверхность (примерно  $10^{14}$ - $10^{15}$  атомов в секунду) приводят к эпитаксиальному росту пленок посредством монослойного заполнения растущей поверхности.

*Газофазная эпитаксия металлоорганических соединений.* Одним из методов альтернативных МЛЭ явился метод газофазной эпитаксии (ГЭ) из металлоорганических соединений. В этом случае исходные газообразные реагенты пиролизически (под действием высокой температуры) разлагаются у поверхности подложки, выделяя пленкообразующие компоненты. При выращивании тонких слоев методом ГЭ контроль параметров пленок непосредственно в процессе синтеза неприменим, так как обычно используют достаточно агрессивные газовые среды. Процесс проводят в проточном вакуумном реакторе при давлении паров компонентов 0,1-10 мм рт. ст. Снижение давления и увеличение скорости газового потока позволяют получать более однородные слои с контролем толщины до нескольких ангстрем. Исходными компонентами обычно служат метильные, этильные и изобутильные соединения металлов. В качестве примера можно привести химические реакции, протекающие у поверхности при получении тонких слоев полупроводников  $A^{III}B^V$



Смешивая исходные компоненты в газовой фазе в определенных пропорциях синтезируют эпитаксиальные пленки твердых растворов



Добавляя в газовую фазу небольшие количества легколетучей примеси получают легированные эпитаксиальные слои.

### Вывод

Поверхностные наноструктуры и их свойства играют большую роль в таких объектах, как высокодисперсные системы - адсорбенты и катализаторы, наполнители композиционных материалов, пленочные и мембранные системы. В последние годы интерес к наноструктурам значительно возрос в связи с перспективами их широкого использования в микро-, опто- и акустоэлектронике. Выделилось новое направление электроники - наноэлектроника, использующая в работе приборов низкоразмерные структуры с квантовыми эффектами. В низкоразмерных системах, каковыми и являются наноструктуры, количества вещества на поверхности и в объеме становятся соизмеримыми, поэтому роль поверхности как более активной составляющей существенно возрастает.

### Литература

1 Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити и точки: Что это такое? // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 80-86.