

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:

«Физика полупроводников »

на тему: «Самоорганизация квантовых точек и квантовых нитей»

Выполнил: ст. гр. 14ПФ1

Путилин А.И.

Проверил: д.ф-м.н., профессор

Кревчик В.Д.

Принято к защите _____

Дата, подпись преподавателя

Оценка _____

Оценка, подпись преподавателя

Пенза 2017 год

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

 М.Б.Семенов

(подпись, инициалы, фамилия)

«11» декабря 2017г.

ЗАДАНИЕ

по курсовой работе студента

Путилин Алексей Иванович

по дисциплине «Физика полупроводников»

Группа 14ПФ1

1. Тема работы: Самоорганизация квантовых точек и квантовых нитей
2. Руководитель: д.ф-м.н., профессор Кревчик В.Д.
3. Срок сдачи студентом законченной работы 11.12.2017
4. Перечень подлежащих разработке вопросов:
 - Типы кванторазмерных структур
 - Получение квантовых точек и квантовых нитей
 - Механизмы эпитаксии

Подпись студента

Подпись преподавателя




СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 КВАНТОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ.....	5
1.1 Типы квантооразмерных структур: квантовые точки и квантовые нити.....	5
1.2 Фотофизические свойства квантовых точек	9
ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И КВАНТОВЫХ НИТЕЙ.	14
2.1 Режимы роста гетероэпитаксиальных структур	14
2.2 Влияние квантовых точек на проводимость и фотопроводимость.....	25
2.3 Квантовые точки выращенные капельным методом.....	14
2.4 Квантовые точки, выращенные методом жидкофазной эпитаксии.....	23
2.5 Рост наноструктур на фасетированных поверхностях.....	25
2.6 Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков.....	29
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	38

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии стали востребованы после того, как появились технологии и инструменты, позволяющие манипулировать веществом на наноскопическом уровне, а также осуществлять контроль и диагностику нанообъектов. Важнейшим направлением в нанотехнологии является постоянное совершенствование методов нанопроизводства.

Более перспективными по сравнению с традиционными методами с применением литографии оказались методы прямого получения с использованием эффектов спонтанного образования наноструктур. Эти эффекты относятся к широкому классу фундаментальных явлений самоорганизации в конденсированных средах.

Одними из наиболее перспективных технологий создания наноструктур считаются методы, основанные на процессах самоорганизации нанокристаллов на различных поверхностях.

Цель курсовой работы: раскрыть особенности самоорганизации квантовых точек и квантовых нитей.

ГЛАВА 1 КВАНТОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ

1.1 Типы кванторазмерных структур: квантовые точки и квантовые нити

Важнейшим свойством наноструктур является зависимость их свойств от характерного размера неоднородностей. Наиболее широко известное проявление этого свойства – так называемый «эффект размерного квантования». Он обусловлен тем, что пространственное ограничение движения элементарных возбуждений в такой системе в области неоднородности приводит к сильной перестройке их энергетического спектра. Как и в любом объекте конечного размера (рис. 1) в «объемных» однородных кристаллических материалах их собственные возбуждения – электроны, дырки, экситоны, колебания решетки и другие волны и частицы, вообще говоря, обладают дискретным энергетическим спектром.

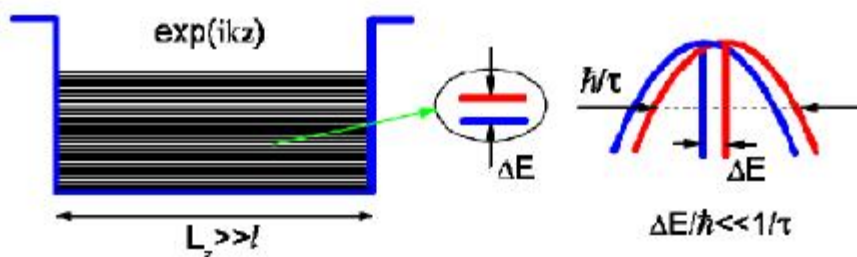


Рисунок 1 – Схематическое изображение энергетического спектра электронной подсистемы объемного материала [6, С.15]

Однако характерный масштаб этой дискретности, т.е. энергетическое расстояние между соседними состояниями ΔE , мал по сравнению со спектральной шириной этих состояний, определяемой обратным временем их

жизни τ . В этом смысле можно говорить о непрерывном энергетическом спектре собственных возбуждений объемного материала.

Можно также определить объемный материал как такой, размер которого L_z больше, чем длина свободного пробега l его собственных возбуждений. Введение здесь длины свободного пробега в качестве характерного масштаба вполне адекватно, поскольку собственные возбуждения могут описываться бегущими волнами $\exp(ikz)$. Если размер материала уменьшается и становится меньше длины свободного пробега (рис. 2), или более точно, энергетический зазор между соседними состояниями превышает обратное время их жизни, то энергетический спектр элементарных возбуждений должен считаться дискретным. Это и есть эффект размерного квантования, а соответствующие структуры называются квантоворазмерными. В этом случае крайне существенным является отражение элементарного возбуждения, представляющего собой стоячую волну, от границ материала.

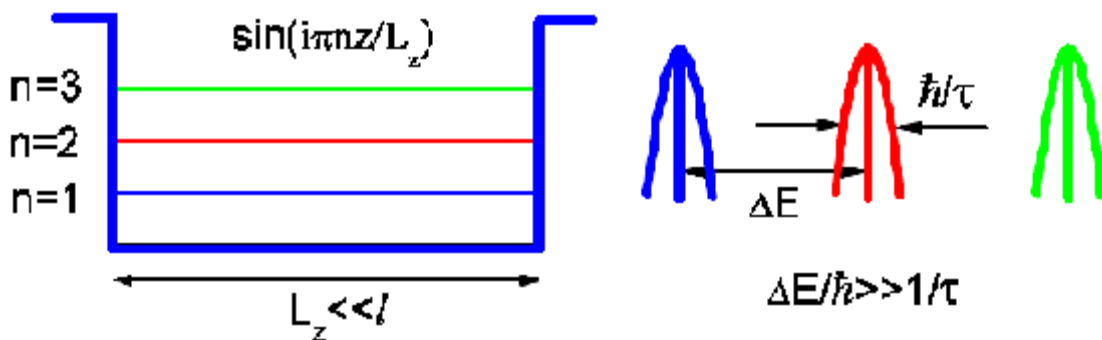


Рисунок 2 – Схематическое изображение энергетического спектра электронной подсистемы наноструктуры [6, С.16]

На первый взгляд может показаться, что различие между объемными и квантоворазмерными материалами чисто количественное. Однако такое заключение будет абсолютно неверным. Действительно, физические

свойства объемных материалов практически не зависят от их размера и формы.

В частности дискретность энергетического спектра их собственных возбуждений никак экспериментально не проявляется. Совершенно иначе обстоит дело с квантоворазмерными структурами, в которых не только энергетические спектры, но взаимодействие элементарных возбуждений друг с другом и с внешними полями зависит от размера и формы структуры.

Среди низкоразмерных структур можно выделить три элементарные структуры. Это квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки (рис. 3). Эти элементарные структуры представляют собой кристаллический материал, пространственно ограниченный в одном, двух и трех измерениях. Для изготовления наноструктур используют всевозможные полупроводниковые соединения, а также полупроводники четвертой группы Si и Ge.

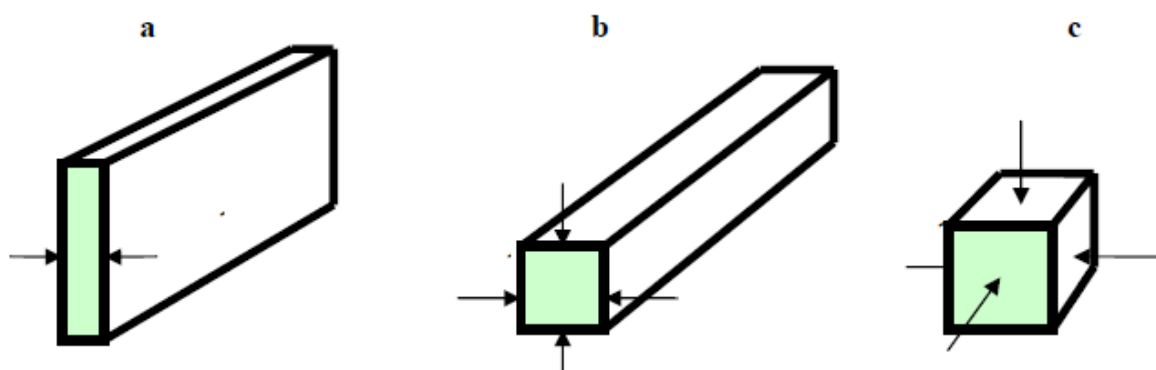


Рисунок 3 – Квантовые ямы (а), квантовые нити (b), квантовые точки (с) [6, С.17]

Пространственное ограничение или конфайнмент приводит к тому, что энергетический спектр объемного материала трансформируется.

Зонные спектры расщепляются на подзоны размерного квантования для квантовых ям и нитей и на дискретные уровни для квантовых точек (Рис. 4). В результате, в плотности состояний низкоразмерных систем возникают характерные особенности (рис.5).

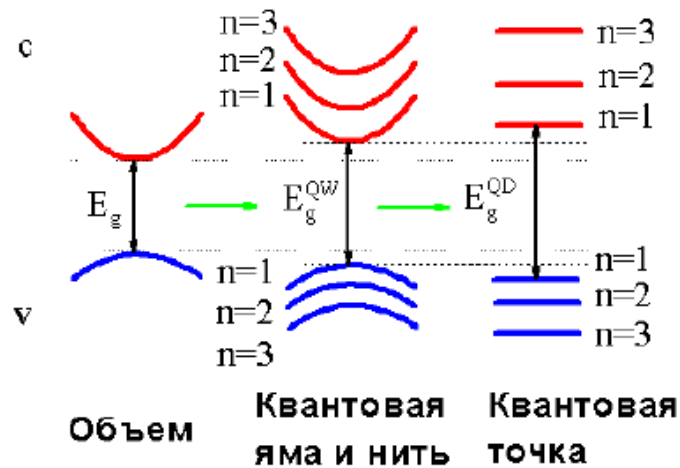


Рисунок 4 – Трансформация энергетического спектра элементарных наноструктур [6, С.18]

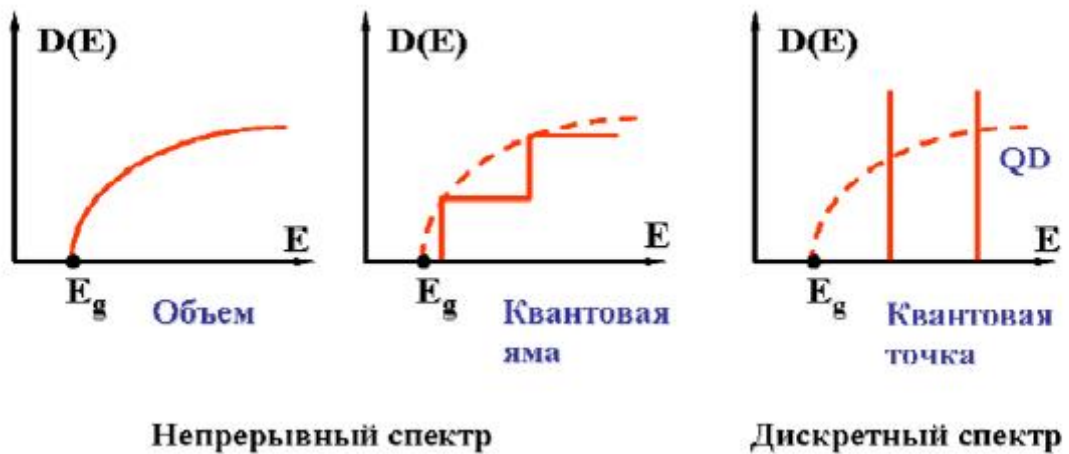


Рисунок 5 – Плотность состояний элементарных наноструктур [6, С.18]

Из элементарных наноструктур можно построить сложные наноструктуры, например, многослойные квантовые ямы и сверхрешетки,

одномерные и двумерные массивы квантовых нитей или двумерные и трехмерные массивы квантовых точек.

1.2 Фотофизические свойства квантовых точек

Квантовые точки — коллоидные полупроводниковые нанокристаллы, имеющие размеры от 2 до 10 нанометров и состоящие из $10^3 - 10^5$ атомов, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов (Si, InP, CdTe, CdSe, и т.д.), покрытые монослоем солубилизатора из органических молекул. Квантовые точки по своим размерам больше традиционных для химии молекулярных кластеров (~ 1 нм при содержании не больше 100 атомов). Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников.

В таких нанокристаллах, вследствие столь малых размеров, существенны квантово-размерные эффекты. Они играют ключевую роль в фотофизических свойствах КТ. Энергетический спектр квантовой точки существенно отличается от спектра объёмного полупроводника. В квантовой точке движение носителей заряда пространственно ограничено по всем трем измерениям, поэтому электрон в таком нанокристалле ведёт себя как в трёхмерной потенциальной — яме. Это приводит к тому, что энергетический спектр кристалла из непрерывного превращается в дискретный, и возникает эффект размерного квантования. Имеется несколько стационарных уровней энергии для электрона и дырки с характерным расстоянием между ними:

$$\frac{\hbar^2}{2md^2} \quad (1)$$

где d – это диаметр квантовой точки (рис. 6).

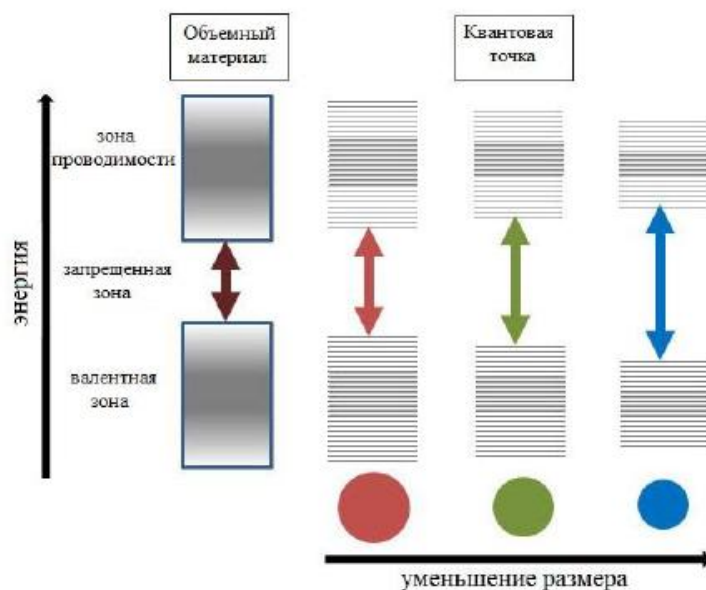


Рисунок 6 – Трансформация зонной структуры полупроводника при уменьшении размера [1, С.24]

Таким образом, энергетический спектр квантовой точки зависит от её размера. Как и в случае перехода между уровнями энергии в атоме, при переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучиться либо поглотиться фотон.

Частотами переходов, т.е. длиной волны поглощения или люминесценции, легко управлять, меняя размеры квантовой точки.

Поэтому квантовые точки ещё часто называют – искусственными атомами. В терминах полупроводниковых материалов это можно назвать возможностью контроля эффективной ширины запрещенной зоны.

Коллоидные квантовые точки являются хорошей альтернативой традиционных органических и неорганических люминофоров. Они превосходят их по фотостабильности, яркости флуоресценции, а также

обладают некоторыми уникальными свойствами: протяженным спектром поглощения в видимой и ближней УФ области, хорошей поглощательной способностью (коэффициент молярной экстинкции достигает $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), достаточно узкой полосой люминесценции, высоким квантовым выходом люминесценции ($\sim 80\%$), длительным временем затухания люминесценции ($\sim 20 \text{ нс}$), а также высокой фото- и химической стойкостью. Это открывает широкие возможности для эффективного применения квантовых точек в качестве флуоресцентных меток и сенсоров и позволяет им успешно конкурировать с традиционными органическими красителями для детектирования и диагностики в биологии и медицине. Квантовые точки также применяются в оптоэлектрических системах, таких как: светоизлучающие диоды и плоские светоизлучающие панели, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей.

На рисунках 7 – 9 для примера приведены оптические спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средними диаметрами $2.5 \pm 0,1 \text{ нм}$, $3.1 \pm 0,1 \text{ нм}$ и $5.2 \pm 0,1 \text{ нм}$, растворенных в гексане. Концентрация квантовых точек выбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность раствора в максимуме длинноволновой полосы поглощения квантовых точек не превышала 0.1, что необходимо для дальнейших измерений квантового выхода люминесценции квантовых точек. Люминесценция квантовых точек возбуждалась излучением с длиной волны 415 нм.

Квантовый выход люминесценции квантовых точек со средними диаметрами $2.5 \pm 0,1 \text{ нм}$, $3.1 \pm 0,1 \text{ нм}$ и $5.2 \pm 0,1 \text{ нм}$, растворенных в гексане, был измерен путем сопоставления с квантовым выходом органического красителя Родамина 6Ж в этаноле, который составляет 88% по стандартной методике.

Для возбуждения люминесценции квантовых точек и родамина 6Ж использовалось излучение с длиной волны 415 нм. Измерения показали, что

квантовый выход люминесценции квантовых точек со средними диаметрами $2.5 \pm 0,1$ нм, $3.1 \pm 0,1$ нм и $5.2 \pm 0,1$ нм, растворенных в гексане, составил 66%, 55% и 52%, соответственно.

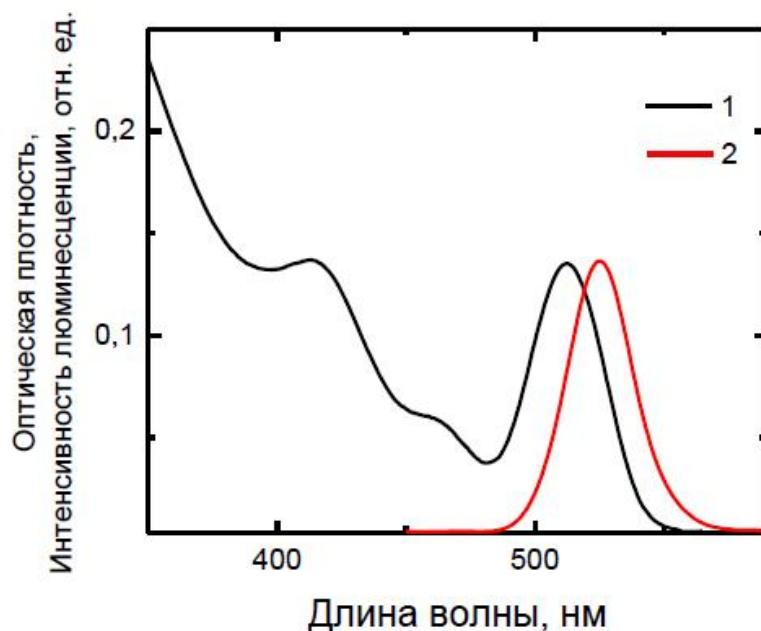


Рисунок 7 – Спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средним диаметром 2.5 нм в гексане: 1 – спектр поглощения; 2 – спектр люминесценции, длина волны возбуждения 415 нм [1, С.25]

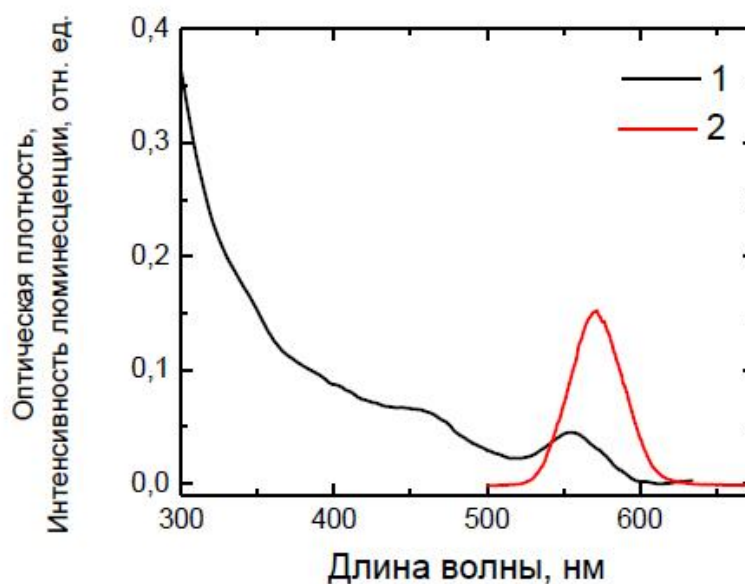


Рисунок 8 – Спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средним диаметром 3.1 нм в гексане: 1 – спектр поглощения; 2 – спектр люминесценции, длина волны возбуждения 415 нм [1, С.25]

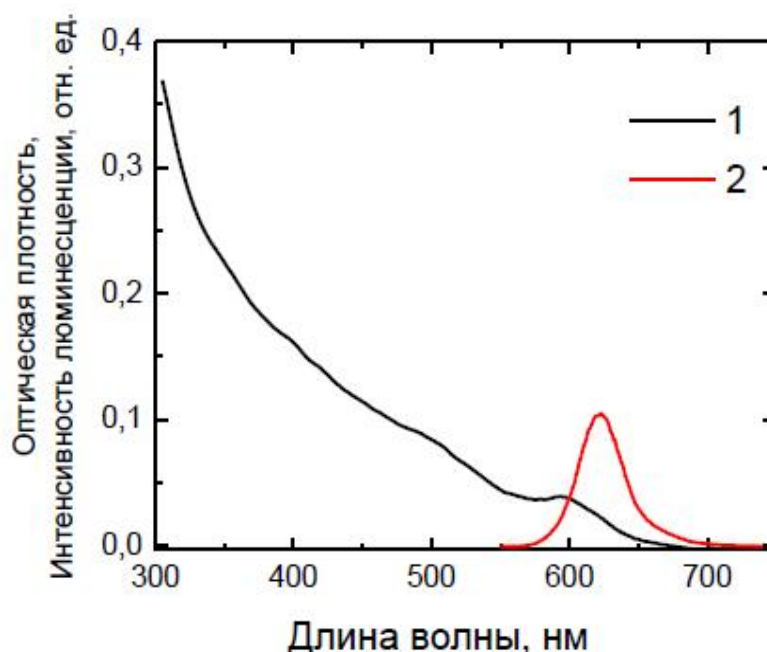


Рисунок 9 – Спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средним диаметром 5.2 нм в гексане: 1 – спектр поглощения; 2 – спектр люминесценции, длина волны возбуждения 415 нм [1, С.26]

В Таблице 1 приведены данные об абсорбционно-люминесцентных параметрах образцов CdSe/ZnS квантовых точек в зависимости от размеров нанокристаллов.

Таблица 1 – Оптические параметры коллоидных полупроводниковых CdSe/ZnS квантовых точек.

№№ п/п	Диаметр (нм)	Пик поглощения (нм)	Пик люминесценции (нм)	Полуширина пика люминесценции (нм)	Коэффициент экстинкции, $M^{-1}cm^{-1}$	Квантовый выход люминесценции %
1	$2.5 \pm 0,1$	513	525	28	8.0×10^4	66
2	$3.1 \pm 0,1$	555	569	41	2.3×10^5	55
3	$5.2 \pm 0,1$	597	621	38	3.0×10^5	52

ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И КВАНТОВЫХ НИТЕЙ

2.1 Режимы роста гетероэпитаксиальных структур

Метод получения квантовых одно- и нуль-мерных структур опирается на рассмотренные ранее методы МЛЭ и газофазной эпитаксии из МОС. Различают три режима роста гетероэпитаксиальных структур, схематически изображенных на рис.10:

1) Франка—ван дер Мерве (Frank—van der Merve, FM) — реализуется послойный (двумерный) рост материала В на подложке из материала А, материалы А и В согласованы по постоянной решетки;

2) Фолмера—Вебера (Volmer—Weber, VW) — имеет место островковый (трехмерный) рост материала В на подложке А;

3) Странского—Крастанова (Stranski—Krastanow, SK) — на первых этапах роста реализуется послойный рост материала В на подложке А с образованием смачивающего слоя, а затем происходит переход к росту трехмерных островков из материала В на покрытой подложке; материалы А и В рассогласованы по постоянной решетки.

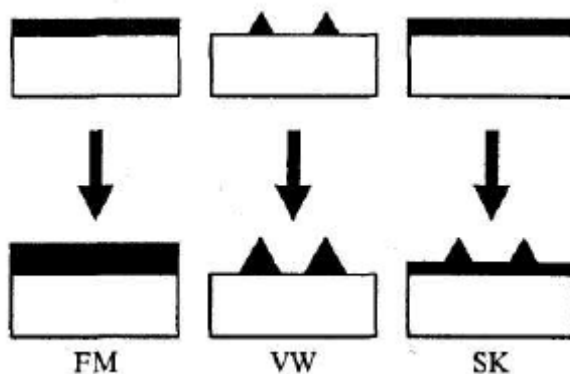


Рисунок 10 – Схематическое изображение трех режимов роста для гетероэпитаксиальных систем: Франка—ван дер Мерве (FM), Фолмера—Вебера (VW) и Странского—Крастанова (SK) [4, С.30]

В гетероэпитаксиальных системах, согласованных по постоянной решетки, режим роста определяется только соотношением энергий свободных поверхностей материалов $A - \gamma_1$

$B - \gamma_2$ и энергии границы раздела γ_{12} . Когда поверхностная свободная энергия подложки γ_1 превосходит сумму поверхностной свободной энергии эпитаксиального слоя γ_2 и энергии границы раздела γ_{12} , т. е. $\gamma_2 + \gamma_{12} < \gamma_1$, тогда осаждаемый материал В смачивает поверхности подложки А и возникает режим Франка—ван дер Мерве. Изменение величины $\gamma_2 + \gamma_{12}$ относительно γ_1 приводит к переходу от режима Франка—ван дер Мерве к режиму Фолмера—Вебера. В этом случае материал В не смачивает материал подложки А.

В гетероэпитаксиальной системе при наличии рассогласования по постоянной решетки между осаждаемым материалом В и подложкой А на первых этапах рост может происходить послойно. Однако более толстый слой осажденного материала имеет и большую упругую энергию. Тогда возникает тенденция уменьшить упругую энергию путем образования изолированных островков. В этих островках происходит релаксация упругих напряжений и соответствующее уменьшение упругой энергии. Так возникает режим роста Странского—Крастанова. В конечном итоге на подложке образуются островки, промежутки между которыми заполнены тонким смачивающим слоем.

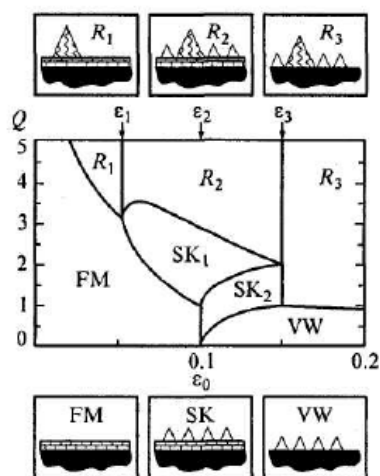


Рисунок 11 – Равновесная фазовая диаграмма гетероэпитаксиальной системы с рассогласованием решеток в осях. Q - количество осажденного материала; ε_0 - рассогласование решеток [4, С.31]

Термодинамический анализ показал, что на фазовой диаграмме (рис. 2), где по одной из осей отложено рассогласование решеток осаждаемого материала и подложки $\varepsilon_0 = \Delta a/a$, а по другой — количество осажденного материала Q (количество монослоев), можно выделить области этих параметров, которые напоминают, а в некоторых областях параметров полностью аналогичны с приведенными выше режимами роста.

В настоящее время известны следующие типы наноструктур, выращиваемых с использованием эффектов самоорганизации:

- 1) структуры на микроскопически упорядоченных фасетированных поверхностях;
- 2) упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных системах;
- 3) периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты);

4) структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников [4, С.31].

Достоинством способов получения этих наноструктур является то, что структуры появляются как бы сами собой, без применения специальных приемов технологии микроэлектроники и, в частности, без применения литографии.

2.2 Влияние квантовых точек на проводимость и фотопроводимость

Нанокристаллический оксид индия (In_2O_3) благодаря своей большой удельной поверхности может служить чувствительным слоем газовых сенсоров резистивного типа. Например, In_2O_3 чувствителен к присутствию в атмосфере таких газов, как Co , No , NO_2 , O_3 и др.

В настоящий момент газовые сенсоры на основе оксидов металлов, как правило, работают в условиях повышенных температур (около 400°C), что ведет к значительному энергопотреблению. В связи с этим исследования в области создания чувствительных слоев низкотемпературных газовых сенсоров являются актуальными. Одним из направлений в данной области является изучение влияния освещения на свойства нанокристаллического In_2O_3 и определение возможности детектирования газов при комнатной температуре посредством замены нагрева на освещение In_2O_3 . Однако In_2O_3 является широкозонным полупроводником и практически прозрачен в видимой области спектра. Поэтому использование в качестве подсветки света видимой области спектра является затруднительным. Поэтому использование в качестве подсветки света видимой области спектра является затруднительным. Известно, что для

повышения фоточувствительности можно использовать различные фотосенсибилизаторы. Удобным материалом в качестве фотосенсибилизатора являются коллоидные полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки (КТ). На настоящий момент хорошо отработан синтез квантовых точек CdSe с характерными размерами порядка 2–10 нм, спектр фотолюминесценции которых лежит в видимом диапазоне. С другой стороны, остается неясным, как влияет добавление КТ CdSe на электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического In_2O_3 , тогда как в литературе уже изучалась возможность фотосенсибилизации с помощью коллоидных квантовых точек CdSe других оксидов металлов, таких как ZnO, SnO_2 и TiO_2 . Ответу на данный вопрос и посвящены представленные далее исследования. Стоит также отметить, что электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия сильно зависят от размера нанокристаллов. Поэтому в представленной работе проведены исследования влияния КТ CdSe на свойства In_2O_3 с различным размером нанокристаллов.

Исследуемые образцы нанокристаллического оксида индия были изготовлены золь-гель методом. Изучались 2 набора образцов нанокристаллического оксида индия, в один из которых были добавлены квантовые точки селенида кадмия. Размер КТ CdSe составлял 2–3 нм. Каждый из наборов включал по три образца нанокристаллического In_2O_3 с разным размером нанокристаллов (7–8, 17, 40 нм). В таблице 2 приведены обозначения образцов и некоторые их структурные параметры.

Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность образцов напылялись золотые контакты. Измерения проводились в области температур 270–470 К. Для исследования электрофизических свойств нанокристаллического In_2O_3 методом импедансной спектроскопии использовался анализатор импеданса HP 4192A.

В случае исследования спектральных зависимостей фотопроводимости применялась установка, включающая в себя ксеноновую лампу ДКСЛ-1000 и решеточный монохроматор МДР-12. Интенсивность падающего на образец света составляла 5 мВт/см^2 . Величина фотопроводимости (σ_{ph}) определялась как разность проводимостей образца при освещении и темновой проводимости (σ).

Образец	Размер нанокристаллов, нм	Наличие квантовых точек
Образец 1	7–8	Нет
Образец 2	17	«
Образец 3	40	«
Образец 1'	7–8	CdSe
Образец 2'	17	«
Образец 3'	40	«

Таблица 2 – Обозначения и структура образцов

В результате экспериментов были исследованы электрические и фотоэлектрические характеристики нанокристаллического оксида индия и изучено изменение этих характеристик при добавлении КТ CdSe. В частности, проанализированы частотные зависимости проводимости образцов In_2O_3 . Установлено, что влияние КТ селенида кадмия на проводимость нанокристаллического In_2O_3 сильно зависит от размера нанокристаллов. Предложена эквивалентная схема замещения для аппроксимации годографов импеданса образцов оксида индия и дано качественное объяснение наблюдаемому изменению проводимости нанокристаллического In_2O_3 при добавлении КТ CdSe. Установлено также,

что добавление квантовых точек CdSe заметно увеличивает фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 в «зеленой» области спектра. Предложены энергетическая зонная диаграмма, объясняющая наблюдаемый рост фотопроводимости, и возможные механизмы фотосенсибилизации In_2O_3 квантовыми точками CdSe [8].

2.3 Квантовые точки выращенные капельным методом

Капельный метод формирования квантовых точек (КТ) полупроводников A(III) B(V), основанный на осаждении наноразмерных капель элемента III группы с последующим насыщением капель элементом V группы, имеет потенциальные преимущества перед традиционным методом, основанным на механизме Странского–Крастанова. К их числу относятся возможность создания КТ независимо от степени рассогласования параметров кристаллических решеток сопрягаемых материалов и более гибкие возможности управления геометрическими размерами и плотностью массива КТ. Метод имеет относительно недавнюю историю. Имея в виду перспективы масштабного производства гетероструктур с массивами КТ для оптоэлектронных применений, представляет несомненный интерес разработка указанного метода применительно к существенно более производительному технологическому процессу МОСГЭ.

В данной работе представлены результаты исследований, направленных на решение указанной задачи. Приведено описание условий формирования массива КТ InAs на подложках GaAs(100) в реакторе горизонтального типа. С использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы геометрические характеристики КТ, сняты

спектры низкотемпературной фотолюминесценции выращенных гетероструктур.

Эксперименты по росту КТ проводили на установке МОС-гидридной эпитаксии «Сигмос-130» с реактором горизонтального типа при пониженном давлении ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Па). В качестве источников для роста КТ использовали

триметилиндия (TMIn) и арсин, подаваемые в реактор в потоке высокочистого водорода. На начальном этапе на подвергнутую стандартной обработке подложку GaAs(100) n-типа проводимости при 580°С наращивали буферный слой GaAs с использованием триметилгаллия и арсина. Затем при пониженной температуре последовательно осуществляли осаждение наноразмерных капель индия и насыщение их мышьяком путем пиролиза TMIn и арсина соответственно. Исследование рельефа поверхности полученных образцов проводили с использованием атомно-силового микроскопа NTEGRA Maximus фирмы NT-MDT при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции образцов были сняты при $T = 20\text{--}25$ К на спектрометре LS-55 фирмы Perkin Elmer при возбуждении излучения Ar⁺-лазером ($\lambda = 514$ нм).

При формировании КТ InAs для исключения растекания осаждаемых капель In целесообразно поддерживать низкую температуру подложки, обеспечивающую более высокое поверхностное натяжение расплава индия. В условиях МОСГЭ ограничением для использования низкотемпературных режимов эпитаксии является относительно высокая температурная устойчивость используемых источников. Наличие подложки может оказывать каталитическое влияние и способствовать снижению температуры пиролиза. Осложняющим фактором на этапе насыщения капель индия

мышьяком является относительно большая термическая устойчивость арсина в сравнении с TMI_n. Квантовохимическое моделирование процесса пиролиза арсина при контакте с поверхностями GaAs и расплавленного индия показало, что они также могут оказывать каталитическое влияние на термическое разложение AsH₃; при этом разложение арсина с большей вероятностью будет протекать на поверхности капель индия, а не на поверхности GaAs, что благоприятствует формированию КТ InAs.

Температурный интервал осаждения наноразмерных капель индия изменяли в пределах 230–400°C при постоянных значениях расхода TMI_n и времени осаждения. Насыщение капель индия мышьяком производили путем пиролиза арсина при 400°C в течение 15 мин с подачей 20 см³/мин. Проведение серии экспериментов по изучению влияния температуры осаждения индия на размеры и плотность массива КТ привело к следующим результатам.

Снижение этой температуры в указанном диапазоне вызывало уменьшение геометрических размеров КТ в среднем от 35–40 до 20–25 нм по высоте и от 130–150 до 80–100 нм по основанию. При этом не наблюдалось существенного влияния температуры на плотность массива КТ InAs, которая составляла $\sim 8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, в результате проведенных исследований капельным методом в условиях МОС-гидридной эпитаксии получены гетероструктуры InAs/GaAs с массивами квантовых точек. Установлено, что снижение температуры осаждения индия с 400 до 230°C приводит к уменьшению геометрических размеров КТ и возрастанию интенсивности их фотолюминесценции [9].

2.4 Квантовые точки в системе InSb/GaSb, выращенные методом жидкофазной эпитаксии

Гетероструктуры на основе соединения InSb, полученные на узкозонных подложках InAs и GaSb, являются перспективными для создания оптоэлектронных приборов, работающих в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне 2–5 мкм. Антимонид индия имеет наименьшие значения ширины запрещенной зоны и эффективной массы электронов среди бинарных соединений A (III) B(V), что позволяет использовать InSb при создании квантовых нанообъектов пониженной размерности (квантовых точек, квантовых штрихов, квантовых нитей и др.). Гетероструктуры на основе квантовых штрихов InSb, помещенных в узкозонную униполярную матрицу n-InAs, характеризовались электролюминесценцией в интервале длин волн 3–4 мкм в широком диапазоне температур вплоть до комнатной. Наблюдаемая люминесценция была обусловлена интерфейсными излучательными переходами электронов из самосогласованных квантовых ям на стороне матричных слоев InAs через разъединенную гетерограницу II рода InSb/InAs на уровне размерного квантования дырок в квантовых штрихах InSb. Однако наногетероструктуры в системе InSb/InAs работают только в длинноволновой части ИК диапазона (от 3 до 5 мкм), тогда как для проникновения в коротковолновую часть (от 2 до 3 мкм) потребуются матрицы с большей шириной запрещенной зоны.

Такой матрицей может быть бинарное соединение антимонид галлия или многокомпонентные твердые растворы на его основе, изопериодные с подложкой GaSb. Первые слои наноостровков InSb были получены на подложке GaSb методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) при температуре 455°C. Поверхностная плотность их не превышала $3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Особенности технологии получения квантовых точек методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) были подробно рассмотрены в работах. Было отмечено, что при стандартном процессе наращивания узкозонных материалов на основе полупроводниковых соединений, например антимида индия, как методом МПЭ, так и методом МОГФЭ, плотность массивов когерентных квантовых точек на поверхности бинарной подложки не превышала $(2-5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Данная особенность была вызвана увеличением диффузионной длины атомов индия на поверхности оборванных связей атомов сурьмы из-за низкой энергии связи InSb и свойств поверхностноактивных радикалов сурьмы. В настоящей работе мы сообщаем о получении слоев квантовых точек InSb на бинарной поверхности матрицы GaSb методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ).

Квантовые точки в системе InSb/GaSb были получены методом ЖФЭ впервые. Эпитаксиальное наращивание на подложке GaSb (001) осуществлялось в температурном интервале 430–480°C. Массивы квантовых точек InSb с поверхностной плотностью $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и средним структурным параметром $h/D = 0.1$ были получены при температуре $T = 465^\circ\text{C}$. Установлено, что особенности данной системы определяются природой химических связей поверхности матрицы и нанобъекта. Управление химией поверхности матрицы с использованием многокомпонентных матричных слоев даст возможность контролировать форму, размер и концентрацию выращенных квантовых точек. Использование экономически недорогого эпитаксиального метода ЖФЭ позволит достаточно оперативно создавать широкий ряд наногетероструктур и моделировать их свойства для последующего внедрения наработанных подходов в создание оптоэлектронных приборов, работающих в среднем инфракрасном диапазоне [10].

2.5 Рост наноструктур на фасетированных поверхностях

Фасетирование поверхности кристалла представляет собой образование микроскопически упорядоченных «холмов и канавок» на поверхности, которые имеют определенный период повторения. На поверхности образуется система наклонных к исходной поверхности кристаллических граней. Пересечение соседних граней дает в результате или острое кристаллическое ребро, или узкую закругленную область поверхности, профиль такой структуры напоминает зубья пилы (рис. 12).

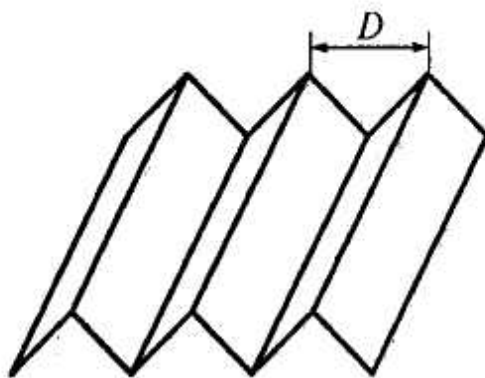


Рисунок 12 – Периодически фасетированная поверхность [4, С.32]

Причиной спонтанного фасетирования является зависимость свободной энергии поверхности от ориентации этой поверхности относительно кристаллографических осей. Если плоская поверхность имеет большую удельную поверхностную энергию, то она спонтанно трансформируется в структуру «холмов и канавок». Это уменьшает полную свободную энергию поверхности, несмотря на увеличение ее полной площади. Результирующая холмистая структура определяется минимумом поверхностной свободной энергии.

Атомы на поверхности находятся в ином окружении, чем атомы в объеме, а равновесное расстояние между поверхностными атомами

отличается от равновесного расстояния между атомами в объеме. Поэтому поверхность кристалла можно рассматривать как упругонапряженный слой, в котором присутствуют поверхностные напряжения. В результате упругая энергия кристалла имеет как объемную, так и поверхностную составляющие и в условиях механического равновесия между объемом и поверхностью возникает отличная от нуля деформация поверхности и приповерхностной области кристалла. Образование холмистой структуры поверхности приводит к капиллярным явлениям, аналогичным лапласову давлению под искривленной поверхностью жидкости. Полную свободную энергию периодически фасетированной поверхности в расчете на единицу площади первоначально плоской поверхности можно записать в виде

$$E = E_{\text{об}} + E_{\text{пов}} + \Delta E_{\text{пр}}$$

(1)

где $E_{\text{пов}}$ – поверхностная свободная энергия наклонных граней (от периода повторения «холмов и канавок» D не зависит);

- короткодействующая составляющая энергии ребер;

- упругая энергия релаксации, которая появляется благодаря образованию ребер и скачку тензора собственных поверхностных напряжений на кристаллическом ребре (a — постоянная решетки). Упругая энергия релаксации имеет отрицательный знак и, уменьшая полную свободную энергию поверхности, способствует образованию периодической фасетированной структуры на поверхности с некоторым оптимальным периодом $D_{\text{опт}}$.

Фасетированные структуры наблюдались на поверхностях с большими

индексами Миллера в $\text{GaAs}\{(311) \text{ и } (775)\}$, $\text{Si}(211)$, на низкоиндексных поверхностях $\text{TaC}(110)$, $\text{Ir}(110)$. Важным частным случаем фасетирования поверхности является фасетирование вицинальных поверхностей. Вицинальная поверхность — это поверхность, расположенная под небольшим углом к кристаллической поверхности с малыми индексами Миллера. Обычно такая поверхность является атомно-гладкой. В равновесных условиях (например, после длительного отжига) вицинальная поверхность кристалла состоит из плоских террас, образованных поверхностями с малыми индексами Миллера и разделенных эквидистантными моноатомными или мономолекулярными ступенями. Из-за эффекта «складывания» ступеней (step-bunching), который усиливается по мере увеличения угла разориентации, соседние террасы разделяются равными ступенями высотой в несколько моноатомных слоев (рис.13). Такие ступени и террасы наблюдались на вицинальных поверхностях, рассогласованных на небольшой угол в $\text{Si}(111)$, $\text{GaAs}\{(001) \text{ и } (100)\}$, $\text{Pt}(100)$. Высота ступеней на вицинальной поверхности $\text{GaAs}(100)$ составляет от 7 до 15 монослоев. Обычно ступени имеют оптимальный период распространения по одному из направлений вдоль поверхности, а по другому направлению ступени отсутствуют.

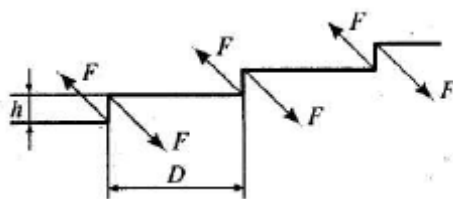


Рисунок 13 – Фасетирование на вицинальной поверхности [4, С.33]

Это создает линейчатую структуру поверхности. Однако при некоторых направлениях разориентации, в частности при разориентации поверхности $\text{GaAs}(001)$ в направлении $[010]$, ступени распространяются по двум направлениям: $[110]$ и $[1\bar{1}0]$.

Пересечение ступеней формирует на поверхности сеть террас, ограниченных со всех четырех сторон.

Периодически фасетированные поверхности дают возможность для прямого получения упорядоченных массивов квантовых проволок, когда рост осаждаемого материала происходит в «канавках», и квантовых точек, если рост происходит на ограниченных во всех направлениях террасах. Как показывает анализ возможных режимов роста, тип растущей структуры определяется тем, смачивает ли осаждаемый материал фасетированную подложку или нет. Возможные варианты структур приведены на рисунке 14.

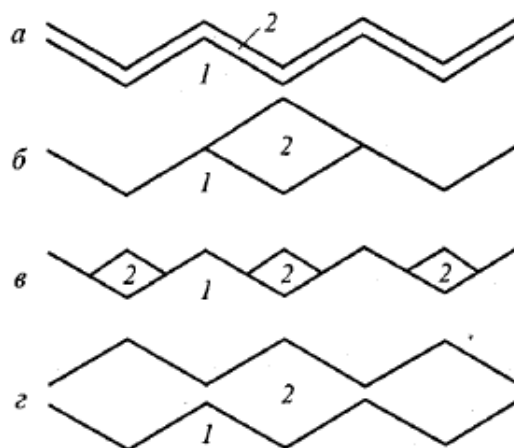


Рисунок 14 – Возможные гетероэпитаксиальные структуры на фасетированной поверхности. 1 – материал подложки; 2 – осажденный материал [4, С.34]

Если осаждаемый материал смачивает фасетированную подложку, тогда образуется однородное покрытие (рис. 14, а). Примером является AlAs, осаждаемый на вицинальную поверхность GaAs(001). Если осаждаемый материал не смачивает подложку, то изолированные кластеры осаждаемого материала образуются в «канавках» периодически фасетированной поверхности (рис. 14, б, в).

Такая ситуация реализуется при осаждении GaAs на вицинальную поверхность AlAs{(001) и (311)} и AlAs на GaAs(311). Эксперименты

показали возможность прямого получения изолированных кластеров GaAs на AlAs с последующим заращиванием их слоем AlAs и образованием квантовых нитей.

При большой толщине покрытия «холмы» на поверхности осаждаемого материала образуются над «канавками» подложки. В результате возникает непрерывный слой с модуляцией толщины (рис. 14, г). На этой основе возможно создание квантовой ямы с модулированной шириной.

Для террас, ограниченных со всех сторон на фасетированной поверхности, возможно получение квантовых точек, поскольку адсорбированные на террасе атомы встраиваются преимущественно в углы террас, примыкающие к вышележащим террасам. Так, например, получены квантовые точки InAs на вицинальной подложке GaAs(001), разориентированной в направлении [010].

2.6 Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков

Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков образуются при выращивании гетероэпитаксиальных структур в режиме роста Странского—Крастанова при не очень большом объеме островка (~106 атомов). Рост структуры на поверхности подложки начинается с образования тонкого однородного, когерентного с подложкой слоя, который называют смачивающим слоем, т.е. в этом случае структура слоя определяется подложкой и, поскольку постоянные решеток материалов пленки и подложки различаются, пленка находится в напряженном состоянии. Дислокации несоответствия при этом не образуются, что и отмечено термином «когерентный».

Смачивающий слой, который образуется в режиме роста Странского—Крастанова, имеет микроскопическую толщину, и его поверхность отличается от поверхности объемного кристалла, состоящего из осаждаемого вещества. Если количество осажденного материала, соответствующее Q монослоям, превышает критическую толщину смачивающего слоя Q_c , то избыточное количество осаждаемого материала ($Q - Q_c$) монослоев формирует островки. В местах образования 3D-островков смачивающий слой исчезает и часть материала, который располагался бы в сплошном слое, переходит в объем островка. Формирование трехмерных островков приводит к уменьшению упругой энергии и энергетически более выгодно, чем образование однородной, сравнительно толстой пленки или островка с дислокациями. Поскольку дислокации несоответствия отсутствуют, то каждая атомная плоскость подложки имеет свое продолжение в объеме островка – это также отмечено термином «когерентный», но из-за различия постоянных решетки материалов подложки и островка возникают механические напряжения и островок становится напряженным. Эксперименты показали, что когерентно-напряженные островки имеют примерно одинаковые размеры с очень малым разбросом по размерам. В системе InAs на подложках из GaAs(001) оптимальный размер островка составляет ~ 140 Å. Малый разброс по размерам островка наблюдался также в других гетеро-эпитаксиальных системах: InAs-InP(001), AlInAs-GaAlAs(001), GeSi-Si(001), CdSe-ZnSe(001), InAs-InAlAs(001), InAs-InGaAs(001), InAs-Si(001).

Возможность образования когерентного островка (КО) или островка с дислокациями на границе с подложкой (ДО) определяется отношением

энергий боковых поверхностей граней островка Δ (эта величина всегда положительна) и энергией границы раздела при образовании

$$E_{\text{дисл}}^{\text{интерфейс}}$$

дислокаций несоответствия

. На фазовой диаграмме с

$$\frac{E_{\text{дисл}}^{\text{интерфейс}}}{\Delta E}$$

осями $\Lambda =$

и Q — количество монослоев осажденного материала изображены области образования структур разного типа, представленных на (рисунке 15).

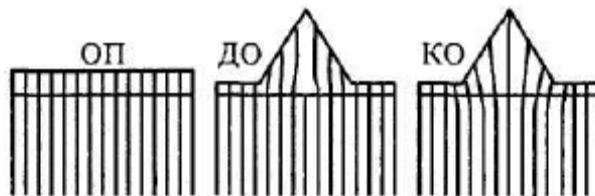


Рисунок 15 – Релаксация упругих напряжений в процессе роста в режиме Странского—Крастанова [4, С.35]

Линии обозначают плоскости решетки. ОП — однородная пленка; ДО — дислокационный островок; КО — когерентный островок. Как видно из рисунка, если $\Delta E_{\text{пов}}$ велика или энергия границы раздела с образованием дислокаций относительно мала, тогда Λ оказывается меньше Λ_0 и образование когерентно-напряженного островка невыгодно. В этом случае при увеличении количества осажденного материала происходит переход от однородной напряженной пленки (ОП) к островку с дислокациями на границе и когерентно-напряженные островки не образуются. Если $\Delta E_{\text{нов}}$ мала или энергия границы раздела с образованием дислокаций относительно велика, тогда Λ больше Λ_0 и при увеличении количества осажденного материала происходит переход от однородной пленки к пленке с

когерентными островками. Дальнейшее осаждение материала может привести к образованию дислокаций.

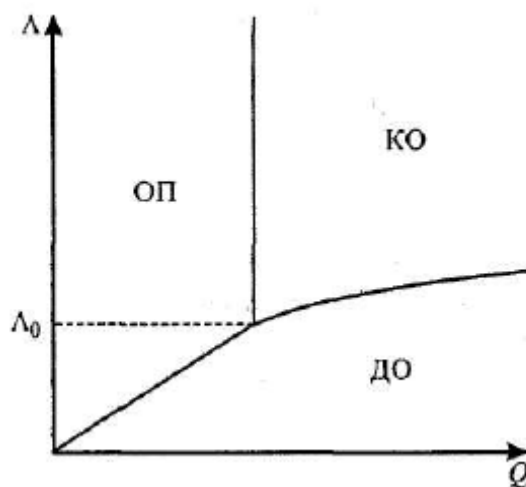


Рисунок 16 – Фазовая диаграмма, показывающая возможные типы структур. Q — количество осажденного материала; Λ — отношение энергий границы раздела с дислокациями и дополнительной поверхностной энергии [4, С.36]

Наиболее изученной в экспериментальном отношении является система трехмерных островков InAs-GaAs(001). Когерентно-напряженные островки InAs на подложке GaAs получены методами МЛЭ и газофазной эпитаксии из МОС. Исследование морфологии системы, полученной методом МЛЭ, показало следующее. Когда средняя толщина осажденного InAs достигает 1.6–1.7 монослоя (МС), то происходит образование трехмерных островков InAs. Эта толщина является критической для начала образования трехмерных островков. Осаждение 2 МС InAs приводит к образованию островков малого размера, в основном не проявляющих четкой кристаллографической огранки и обладающих большим разбросом по размерам. Увеличение толщины осажденного InAs до 4 МС приводит к образованию плотного массива островков, имеющих квадратное основание со сторонами, ориентированными по осям [100] и [010]. Средние размеры точек составляют $\sim 140 \text{ \AA}$ и являются равновесными размерами островка.

Высота островка составляет ~ 60 Å. Исследования методом просвечивающей электронной спектроскопии высокого разрешения показало, что островки InAs имеют форму пирамиды с наклонными гранями (010) и острыми ребрами между гранями. Статистическое исследование взаимного расположения островков показало преимущественное направление между ближайшими соседями вдоль осей [100] и [010].

Аналогичным образом растут островки в системе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Si}(100)$. В этом случае толщина смачивающего слоя составляет 4—5 МС германия. Затем, при увеличении количества осажденного германия, образуются ограниченные пирамидки (hut-островки), которые при дальнейшем росте превращаются в куполообразные островки (dome-островки). Dome-островки достигают предельного размера при осаждении германия в количестве 11 МС. Доля кремния в островках доходит до 50 % в результате диффузии Si из подложки в процессе роста. Средняя предельная высота составляет 20 нм. Поверхностная плотность островков порядка $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Для целей практического использования в лазерных структурах изготавливают многослойные массивы квантовых точек. Для этого слой трехмерных когерентно-напряженных островков, состоящих из материала 2 на подложке из материала 1, заращивают сверху слоем материала 1. Заращенные островки представляют собой когерентные упругие включения, которые создают далекодействующие поля упругих напряжений во всей заращенной гетерофазной системе. При повторном осаждении материала 2 на заращенную гетероструктуру возникает принципиально новый режим роста: рост в поле упругих напряжений, созданных заращенными точками первого слоя.

Поскольку диффузией в объеме можно пренебречь по сравнению с поверхностной, так как коэффициенты объемной диффузии атомов основных компонентов в материалах A(III)B(V) при характерных температурах роста на несколько порядков меньше коэффициентов поверхностной диффузии, то

заращенные островки создают статическое поле упругих напряжений. Упругая деформация возрастает с ростом объема островка и рассогласования постоянных решеток между материалами островка и матрицы. Какой характер имеет деформация — растяжение или сжатие, зависит от того, какой параметр решетки больше: у материала островка или матрицы. Если материал островка имеет больший параметр решетки, чем у матрицы (как в случае систем InAs-GaAs и Ge-Si), то деформация поверхностного слоя матрицы имеет характер растяжения. В этом поле упругих напряжений и происходит поверхностная миграция адсорбированных атомов.

Модулированное поле деформаций на поверхности приводит к модуляции химического потенциала поверхностных адсорбированных атомов, что в свою очередь приводит к их миграции в виде диффузии и дрейфа. Этот дрейф является движущей силой кинетической самоорганизации в таком сложном режиме роста.

Для островка InAs в матрице GaAs положение на поверхности непосредственно над островком соответствует максимальному растяжению. Поскольку атомы In имеют больший радиус, чем атомы Ga, то In притягивается к области поверхности с максимальной деформацией растяжения, т. е. к положениям на поверхности матрицы прямо над заращенным островком. Экспериментальные данные и теоретические модели показывают, что латеральное упорядочение (вдоль поверхности) в последующих слоях проявляется даже лучше, чем упорядочение первого слоя.

Многослойные массивы трехмерных когерентно-напряженных островков образуют новый класс спонтанно упорядоченных наноструктур, в которых упорядочение происходит как в направлениях плоскости подложки, так и в вертикальном направлении [4, С.37].

Для применения в оптоэлектронике и управления электронными свойствами массивов квантовых точек изготавливают массивы вертикально связанных квантовых точек. С этой целью заращающий слой GaAs осаждают таким образом, чтобы пирамида InAs была закрыта только частично, и затем снова осаждают InAs. Так производят несколько циклов осаждения InAs-GaAs. Тогда точки InAs, вырастающие над точками нижнего слоя, оказываются электронно-связанными с точками нижнего слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время известны следующие типы наноструктур, выращиваемых с использованием эффектов самоорганизации:

- 1) структуры на микроскопически упорядоченных фасетированных поверхностях;
- 2) упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных системах;
- 3) периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты);
- 4) структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников.

Достоинством способов получения этих наноструктур является то, что структуры появляются как бы сами собой, без применения специальных приемов технологии микроэлектроники и, в частности, без применения литографии.

Механизмы эпитаксии:

- 1) Механизм роста Франка - Ван дер Мерве. Послойный рост по механизму Франка - Ван дер Мерве относится к случаю, когда атомы пленки сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом. В результате этого рост следующего слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего, то есть имеет место строго двумерный рост.
- 2) Механизм роста Странского – Крастанова. Послойный-плюс-островковый рост по механизму Странского - Крастанова представляет собой промежуточный случай между послойным и островковым ростом. После завершения формирования двумерного слоя идет рост трехмерных

островков. Природа и толщина двумерного слоя (часто называемого слоем Странского - Крастанова) зависят от конкретного случая. Например, этот слой может быть поверхностной реконструкцией с субмонослойным покрытием адсорбата или напряженной пленкой толщиной в несколько монослоев.

3) Механизм роста Вольмера – Вебера. Островковый рост по

механизму Вольмера - Вебера соответствует ситуации, когда атомы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. В этом случае трёхмерные островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки.

Самоорганизация металлических, полупроводниковых и диэлектрических наночастиц дает уникальные возможности для формирования ансамблей с высокой степенью упорядочения, которые часто обладают новыми свойствами и являются потенциальными рабочими элементами различных устройств. В этом направлении открываются возможности создания нового поколения наноструктурированных устройств, многоуровневая иерархическая архитектура которых основывается на способности нанокристаллов образовывать упорядоченные ансамбли в результате термодинамически индуцированных процессов самоорганизации. Важно отметить очевидный факт – использование технологий, основывающихся на процессах самоорганизации, не требует привлечения больших инвестиций в инфраструктуру производства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баранов А.В., Маслов В.Г., Орлова А.О., Федоров А.В. Практическое использование наноструктур. Учебное пособие. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – С. 102
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. –М.: Физматлит. 2012. 416 с.
3. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Под ред. Л. Ченга и К. Плога. –М.: Мир, 2010.
4. Неверов В.Н., Титов А.Н. Физика низкочастотных систем. – Екатеринбург, 2013.
5. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. –М.: Физматлит. 2012. 456 с.
6. Федоров А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур. Учебное пособие. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. С. 195.
7. Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. – СПб.: Наука. 2011. 188 с.
8. Ильин А.С., Фантина Н.П. Влияние квантовых точек селенида кадмия на проводимость и фотопроводимость. – ФТП. 2016. Вып. 5
9. Сурнина М.А., Акчурин Р.Х. Квантовые точки InAs/GaAs, выращенные капельным методом. – ФТП. 2016. Вып. 14
10. Пархоменко Я.А., Дементьев П.А. Квантовые точки в системе InSb/GaSb, выращенные методом жидкофазной эпитаксии. – ФТП. 2016. Вып. 7
11. Левичев В.В. Электронные и фотонные устройства: принцип работы, технологии изготовления. Учебное пособие. – СПб.: Университет ИТМО. 2015 65 с.

12. Кязым-заде А.Г., Джафаров М.А. Особенности наночастиц, синтезированных в различных растворителях. – ФТП. 2017. Вып. 4