

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЮЖНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

на правах рукописи



ЧЕБОТАРЕВ Сергей Николаевич

**ИОННО-ЛУЧЕВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОДЗОНОЙ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
заслуженный деятель науки РФ,
докт. физ.-мат. наук, профессор
Лунин Л.С.

Ростов-на-Дону – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ: СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ.....	20
1.1 Фотоэлектрические наноматериалы с промежуточной подзоной.....	20
1.1.1 Фотоэлектрический эффект.....	20
1.1.2 Направления совершенствования фотопреобразователей.....	24
1.1.3 Фотоэлектрический преобразователь с промежуточной энергетической подзоной.....	26
1.1.4 Теоретический предел эффективности фотопреобразователя с промежуточной подзоной.....	30
1.1.5 Наноматериалы для создания фотопреобразователей с промежуточной подзоной.....	37
1.1.6 Обоснование выбора модельных наноматериалов.....	47
1.2 Методы получения фотоэлектрических наноматериалов с промежуточной подзоной.....	49
1.2.1 Механизмы роста наноструктур.....	49
1.2.2 Термодинамическое описание.....	52
1.2.3 Механическое рассмотрение.....	56
1.2.4 Морфология наноструктур.....	60
1.2.5. Классификация родственных ростовых методов.....	62
1.3 Ионно-лучевая кристаллизация.....	67
1.3.1 Теория распыления одно- и многокомпонентных мишеней.....	67
1.3.2 Угловая зависимость коэффициента распыления.....	72
1.3.3 Методики измерения коэффициентов распыления.....	72
1.3.4 Варианты реализации метода ионно-лучевой кристаллизации...	75
1.3.5 Литературные данные о коэффициентах распыления.....	78
1.4 Выводы по главе 1.....	83

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	85
2.1 Требования к ростовому оборудованию.....	85
2.2 Вакуумная система.....	85
2.2.1 Рабочая камера.....	85
2.2.2 Вакуумные насосы.....	88
2.2.3 Контроль остаточного давления.....	90
2.3 Ионный источник.....	92
2.3.1 Формирование ионного пучка.....	92
2.3.2 Управление ионным пучком.....	94
2.3.3 Калибровка параметров ионного пучка.....	95
2.4 Система управления температурой подложки.....	95
2.4.1 Нагреватель.....	95
2.4.2 Измерение температуры.....	97
2.5 Позиционирование мишени.....	99
2.6 Предварительная подготовка материалов.....	101
2.6.1 Подготовка мишеней.....	101
2.6.2 Подготовка подложек.....	102
2.7 Выводы по главе 2.....	104

ГЛАВА 3 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ...

3.1 Требования к исследовательским методикам.....	106
3.2 Методики исследования морфологии.....	106
3.2.1 Зондовая микроскопия.....	106
3.2.2 Электронная микроскопия.....	114
3.2.3 Лазерная конфокальная микроскопия.....	119
3.3 Методики исследования состава.....	120
3.3.1 Оже – спектроскопия.....	120

3.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	122
3.4 Методики исследования электрических и оптических свойств.....	124
3.4.1 Вольт-фарадные измерения.....	124
3.4.2 Фотолюминесценция.....	127
3.5 Методики исследования фотоэлектрических свойств.....	129
3.5.1 Вольт-амперные измерения.....	129
3.5.2 Спектральные исследования внешнего квантового выхода.....	130
3.6 Оригинальные методики.....	132
3.6.1 Методика восстановления реальных размеров наноструктур...	132
3.6.2 Методика создания прецизионных АСМ-зондов.....	137
3.6.3 Методика измерения коэффициентов распыления.....	141
3.7 Выводы по главе 3.....	143
ГЛАВА 4 ФОРМИРОВАНИЕ МАССОПОТОКА РОСТОВОГО	
ВЕЩЕСТВА ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	145
4.1 Коэффициенты распыления модельных материалов.....	145
4.1.1 Энергетическая зависимость.....	145
4.1.2 Угловая зависимость.....	149
4.1.3 Дифференциальные угловые коэффициенты распыления.....	151
4.2 Эффекты низкоэнергетического распыления.....	159
4.2.1 Изменение морфологии поверхности мишеней.....	159
4.2.2 Астехиометрия распыления двухкомпонентных мишеней.....	162
4.3 Теория массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации.....	166
4.3.1 Исходные приближения.....	166
4.3.2 Модель массопереноса.....	168
4.4 Исследование ростового массопотока.....	177
4.4.1 Расстояние «мишень – подложка».....	178
4.4.2 Угол наклона мишени.....	181
4.4.3 Профиль плотности ионного тока.....	185
4.5 Выводы по главе 4.....	190

ГЛАВА 5 ИОННО-ЛУЧЕВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	192
5.1 Ионно-лучевая кристаллизация островковых наноструктур.....	192
5.1.1 Режимы получения.....	192
5.1.2 Время осаждения.....	196
5.1.3 Температура подложки.....	201
5.1.4 Ионный ток.....	206
5.1.5 Энергия ионов.....	211
5.2 Ионно-лучевая кристаллизация однослойных наноматериалов.....	214
5.2.1 Ростовые условия.....	214
5.2.2 Вольт-фарадные измерения.....	217
5.3 Ионно-лучевая кристаллизация многослойных наноматериалов.....	219
5.3.1 Получение образцов.....	219
5.3.2 Фотолюминесцентные свойства.....	222
5.3.3 Комбинационное рассеяние.....	224
5.4 Выводы к главе 5.....	226
ГЛАВА 6 ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОДЗОНОЙ.....	228
6.1 Модель фотопреобразователя с промежуточной подзоной.....	228
6.1.1 Определение оптических параметров.....	228
6.1.2 Расчет фототока, тока короткого замыкания и коэффициента полезного действия.....	231
6.1.3 Расчет тока насыщения.....	236
6.1.4 Оценка времени жизни носителей заряда.....	238
6.2 Архитектура фотоэлектрических образцов.....	241
6.3 Анализ теоретических и экспериментальных результатов.....	243
6.3.1 Вольт-амперные характеристики.....	243
6.3.2 Спектральные зависимости внешнего квантового выхода.....	245
6.4 Выводы по главе 6.....	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	248
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	261

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности направления исследований

Наибольшие достижения современной фотоэнергетики связаны с каскадными гетероструктурными фотопреобразователями [1]. Каскадное устройство выполнено в виде многослойной гетероструктуры с различающейся шириной запрещенной зоны, что позволяет расширить спектр поглощения солнечного излучения и снизить термализационные потери [2]. Расчеты максимальной теоретической эффективности каскадного фотопреобразователя, проведенные по методу Шокли – Квайсера [3], показывают, что для неконцентрированного излучения эффективность преобразования двухкаскадного фотопреобразователя достигает 42%, трехкаскадного – 49%, четырехкаскадного – 53%. Для фотопреобразователя с бесконечным числом каскадов эффективность составляет 68% [4]. Трехпереходные фотоэлектрические преобразователи на основе GaInP/GaAs/InGaAs [5] или GaInP/GaInAs/Ge [6] уже достигли рекордных коэффициентов преобразования, превышающих 40%. Недостатками каскадных фотопреобразователей является сложность технологического процесса и использование дорогостоящих материалов.

Альтернативой каскадным устройствам могут выступить фотоэлектрические преобразователи с промежуточной подзоной. Согласно теории Луке – Марти [7] фотоны с энергией меньше ширины запрещенной зоны матричного материала дополнительно поглощаются через промежуточную подзону, расположенную внутри запрещенной зоны. Это позволяет повысить генерируемый электрический ток. Фотоэлектрические преобразователи с промежуточной подзоной технологически реализуются на квантово-размерных гетероструктурах [8]. В последние несколько лет достигнуты значительные успехи в получении фотопреобразователей такого типа на основе полупроводниковых соединений InAs/GaAs [9], GaSb/GaAs [10]. Предельная теоретическая эффективность фотопреобразователей с одной промежуточной подзоной достигает 63% [11].

Общепризнанными и хорошо исследованными технологическими методами получения наноструктур, пригодных для создания фотоэлектрических устройств с промежуточной подзоной, являются молекулярно-лучевая [12] и газофазная эпитаксии [13]. Помимо указанных методов для получения наноматериалов активно адаптируются «классические» методы: жидкофазная эпитаксия [14], распыление лазерными, электронными и ионными пучками [15]. Последний из вариантов традиционно применяется для получения защитных, просветляющих и конструкционных покрытий. Известен как метод ионно-лучевого распыления и предназначен для нанесения тонких слоев различных материалов на подложки большой площади. Отметим, что при получении покрытий важен именно процесс распыления и создаваемый массопоток. С практической точки зрения механизм кристаллизации не представляет интереса. Поэтому термин ионно-лучевое распыление применительно к указанным задачам вполне адекватно характеризует физику нанесения покрытий. Ключевыми факторами являются высокая скорость и равномерность распыления, а не особенности кристаллизации. Однако при получении наноструктур важен как механизм распыления при сверхнизких скоростях, так и процесс кристаллизации. В связи с вышесказанным представляется целесообразным применительно к задачам выращивания наноструктур использовать термин «ионно-лучевая кристаллизация».

Ионно-лучевая гомоэпитаксия тонких германиевых пленок, по-видимому, впервые осуществлена Крикоряном и Снидом [16]. Использовался газоразрядно-плазменный вариант метода. В современном понимании полученные пленки обладали аморфной структурой и не являлись эпитаксиальными. Однако эта работа продемонстрировала значительный потенциал метода и послужила отправной точкой его развития. Процесс гомоэпитаксии кремния при ионно-лучевой кристаллизации частично исследован Ксу и Грини [17].

Высоковакуумная гетероэпитаксия нанометровых пленок германия на кремнии проведена группой Александрова [18], впервые наблюдавшей самоорганизованный рост островковых наноструктур. Полученные ими результаты продемонстрировали техническую возможность достижения

сверхмалых скоростей распыления, обеспечивающих условия управляемого роста. Метод ионно-лучевой кристаллизации применялся также для гетероэпитаксии Ge на GaAs(110) [19] и GaAs_{1-x}P_x на Si(001) [20]. В экспериментах по выращиванию германиевых слоев на подложках арсенида галлия наблюдалась коалесценция наностроек. Однако процесс самоорганизованного роста наноструктур остался не исследован.

Помимо этого, эффект воздействия ионными пучками на поверхность полупроводников использовался, по крайней мере, в двух разновидностях. Во-первых, для формирования наноструктурированного рельефа на поверхности подложек [21]. Во-вторых, в молекулярно-лучевой эпитаксии для стимуляции зарождения наностроек ионным облучением, что позволило уменьшить их размеры и дисперсию [22]. Таким образом, к началу выполнения диссертационной работы имелись убедительные теоретические и экспериментальные предпосылки выращивания полупроводниковых наноструктур, используя аргоновые пучки для создания ростового массопотока и управления процессом кристаллизации. Учитывая сказанное, разработка физико-технологических основ ионно-лучевой кристаллизации фотоэлектрических наноматериалов с промежуточной энергетической подзоной является актуальной научной задачей.

Цель диссертационного исследования состоит в установлении физических закономерностей и характерных физико-технологических особенностей процесса ионно-лучевой кристаллизации фотоэлектрических наноструктурированных материалов с промежуточной энергетической подзоной.

Задачи диссертационного исследования:

1. Разработать физико-технологические основы ионно-лучевой кристаллизации, обеспечивающего осаждение кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия на полупроводниковые подложки из массопотоков малой плотности, создаваемых бомбардировкой мишеней ионами аргона малой энергии в высоковакуумных условиях.

2. Усовершенствовать метрологические аспекты атомно-силовой микроскопии, используя созданные методом электронно-стимулированного роста прецизионные нанозонды и применяя разработанную методику восстановления реальной формы и размеров нанообъектов.

3. Создать методику определения коэффициентов распыления модельных полупроводниковых материалов ионами аргона низких энергий путем измерения объема сформировавшихся на поверхности мишени кратеров.

4. Исследовать эффекты низкоэнергетического распыления одно- и двухкомпонентных модельных полупроводников, проявляющиеся в изменении морфологии поверхности мишеней и первоначальной стехиометрии состава.

5. Разработать модель массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации, использующую в качестве входных параметров эмпирически установленные энергетические и угловые зависимости распыления модельных материалов.

6. Оптимизировать технологические параметры процесса ионно-лучевой кристаллизации фотоэлектрических материалов для обеспечения условий контролируемого нанесения ростового вещества со сверхнизкими скоростями.

7. Изучить влияние времени осаждения, температуры подложки, величины и профиля ионного тока, энергии бомбардирующих ионов на форму, размеры, дисперсию и поверхностную плотность островковых наноструктур модельных материалов, выращенных ионно-лучевой кристаллизацией.

8. Исследовать влияние энергии и величины ионного тока на оптические и электрические свойства многослойных фотоэлектрических наноструктур.

9. Разработать модель, позволяющую определить основные фотоэлектрические параметры устройств с промежуточной энергетической подзоной: фототок, ток короткого замыкания, ток насыщения, фактор заполнения и коэффициент полезного действия.

10. Получить методом ионно-лучевой кристаллизации прототипы фотоэлектрических устройств с промежуточной энергетической подзоной, исследовать их вольт-амперные характеристики и спектральную зависимость внешнего квантового выхода.

Методы исследования

Компьютерное моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, емкостная и оже-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, вольт-амперные измерения на имитаторе солнечного излучения, спектральные исследования внешнего квантового выхода.

Положения, выносимые на защиту

1. Использование ионно-плазменного источника с регулируемой энергией ионов аргона в диапазоне от 100 до 300 эВ и тока от 30 до 200 мкА, сопряженного с высоковакуумной ростовой камерой, при расстоянии «мишень – подложка» $L = 3 - 4$ см, углах падения пучка $\alpha = 50 - 55^\circ$ обеспечивает распыление мишеней кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия с регулируемыми скоростями от 0,07 до 0,5 МС/с при этом коэффициент потери ростового вещества не превышает: $R_{loss}(\text{Si}) < 0,18$; $R_{loss}(\text{Ge}) < 0,16$; $R_{loss}(\text{GaAs}) < 0,12$; $R_{loss}(\text{InAs}) < 0,14$, а однородность массопотока на поверхности 50 мм подложки будет не хуже: $R_{unf}(\text{Si}) < 4\%$, $R_{unf}(\text{Ge}) < 3\%$, $R_{unf}(\text{GaAs}) < 4\%$, $R_{unf}(\text{InAs}) < 4\%$.

2. Воздействием сфокусированного электронного пучка с энергией 28 – 30 кэВ, диаметром 2 – 3 нм, током 45 – 50 мкА и локализацией порядка 8 – 10 секунд возможно получение прецизионных углеродных нанозондов для атомно-силовых микроскопов. При этом погрешность измерений в контактном режиме размеров nanoостровков с основанием $a \sim 10 - 50$ нм, обусловленная эффектом конволюции, приближенно равна четверти радиуса закругления зонда.

3. Используя сканирующую лазерную конфокальную микроскопию возможно определить коэффициент распыления полупроводниковых модельных материалов при углах падения пучка от 0 до 80° путем измерения объема, образующегося на поверхности мишени при бомбардировке ионами аргона с энергией $E_{\text{Ar}^+} = 100 - 300$ эВ кратера диаметром не более 1 мм.

4. Бомбардировка низкоэнергетичным ионным пучком одно (Si, Ge) - и двухкомпонентных (GaAs, InAs) полупроводниковых мишеней приводит к

аморфизации поверхности и образованию устойчивой во времени волнообразной структуры, упорядоченной перпендикулярно направлению падения пучка. Массопоток ростового вещества, полученный распылением двухкомпонентных мишеней модельных материалов, первоначально имеет состав $\text{Ga}_{0,15}\text{As}_{0,85}$, $\text{In}_{0,3}\text{As}_{0,7}$ и экспоненциально стремится к стехиометрическому состоянию с характерными для каждого материала временами релаксации.

5. Увеличение ионного тока в интервале $I = 60 - 120$ мкА при постоянной температуре подложки ($T_{\text{Ge/Si}} = 400^\circ\text{C}$, $T_{\text{InAs/GaAs}} = 500^\circ\text{C}$) и энергии ионов аргона $E_{\text{Ar}^+} = 150$ эВ незначительно отражается на величине средних латеральных размеров островковых наноструктур Ge/Si ($D_{\text{cp}} \sim 18$ нм) и InAs/GaAs ($D_{\text{cp}} \sim 15$ нм). Наименьшая дисперсия σ/D_{cp} достигается при токе порядка 120 мкА: для *hut*-островков германия $\sigma/D_{\text{cp}} \sim 25\%$, для *hut*-островков арсенида индия $\sigma/D_{\text{cp}} \sim 30\%$. Повышение ионного тока более 180 мкА нецелесообразно по причине значительного возрастания дисперсии размеров наноструктур: $\sigma/D_{\text{cp}}(\text{Ge/Si}) \sim 40\%$, $\sigma/D_{\text{cp}}(\text{InAs/GaAs}) \sim 50\%$, что делает их непригодными для создания фотоэлектрических устройств с промежуточной подзоной.

6. Применение пучков для распыления полупроводниковых мишеней с током $I = 120$ мкА и варьируемой от 150 до 200 эВ энергией ионов позволяет при фиксированной температуре подложек ($T_{\text{Ge/Si}} = 400^\circ\text{C}$, $T_{\text{InAs/GaAs}} = 500^\circ\text{C}$) вырастить массивы наноструктур Ge/Si и InAs/GaAs с латеральными размерами $D_{\text{cp}}(\text{Ge/Si}) \sim 18$ нм, $D_{\text{cp}}(\text{InAs/GaAs}) \sim 15$ нм и поверхностной плотностью $\rho(\text{Ge/Si}) > 2 \cdot 10^{11}$ см⁻², $\rho(\text{InAs/GaAs}) > 1 \cdot 10^{11}$ см⁻². При энергиях более 300 эВ поверхностная плотность увеличивается, однако средние размеры островков обоих типов материалов составляют порядка 35 нм, а дисперсия превышает 45%.

7. Используя метод переходных матриц и квазидиффузионно-дрейфовую модель, возможно разработать согласующуюся с экспериментальными данными статическую модель однопереходного фотоэлектрического *p-i-n* преобразователя с промежуточной энергетической подзоной, позволяющую рассчитать электрическое поле в многослойной структуре, определить фототок, ток насыщения,

ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, коэффициент полезного действия и фактор заполнения.

8. Внедрение в нелегированную область *p-i-n* фотоструктуры трехслойных вертикально-связанных массивов наностроек с размерами 10 – 15 нм, разделенных 30 нм слоем матричного материала приводит к образованию промежуточной подзоны при этом ток короткого замыкания Ge/Si-устройства повышается на 0,2 мА/см², InAs/GaAs-устройства на 0,3 мА/см², что достигается дополнительным поглощением инфракрасной области оптического излучения в диапазонах $\lambda = 1000 - 1200$ нм (Ge/Si) и $\lambda = 900 - 1100$ нм (InAs/GaAs).

Научная новизна заключается в разработке физико-технологических основ метода ионно-лучевой кристаллизации полупроводниковых фотоэлектрических наноматериалов с промежуточной энергетической подзоной и в получении следующих новых научных результатов:

– показано, что воздействием ионных пучков низких энергий и малой плотности тока на поверхность одно- и двухкомпонентных полупроводниковых мишеней возможно создать массопоток ростового вещества со скоростями в доли монослоев в секунду;

– определены интегральные и дифференциальные угловые коэффициенты распыления кремния, германия, арсенида галлия, арсенида индия в диапазоне энергии 100 – 300 эВ и углов от 0 до 80 ° при бомбардировке ионными аргоновыми пучками сверхмалой плотности;

– установлены закономерности изменения рельефа поверхности мишеней модельных полупроводниковых материалов в процессе распыления ионными пучками малых энергий;

– определены характерные времена релаксации экспоненциального по времени процесса затухания астихиометрии состава распыленного потока арсенида галлия и арсенида индия;

– разработана компьютерная модель массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации, позволившая оптимизировать геометрические и технологические параметры ионно-лучевой кристаллизации;

– продемонстрирована возможность формирования методом ионно-лучевой кристаллизации достаточно однородных по размерам массивов наностроек германия на кремнии и арсенида индия на арсениде галлия;

– установлено, что управление размерами, дисперсией и поверхностной плотностью наностроек в методе ионно-лучевой кристаллизации целесообразно осуществлять варьированием энергии ионов, тока пучка и температуры подложек;

– разработана модель однопереходного фотоэлектрического *p-i-n* преобразователя с промежуточной энергетической подзоной, сочетающая метод переходных матриц, квазидиффузионно-дрейфовую модель и предназначенная для прогнозирования функциональных характеристик фотоэлектрических устройств.

Практическая ценность определяется:

– установлением технологических режимов получения одно- и многослойных фотоэлектрических наноматериалов с промежуточной энергетической подзоной на основе гетеросистем Ge/Si и InAs/GaAs;

– разработкой комплекса метрологических решений, направленных на повышение точности атомно-силовых микроскопических исследований путем создания прецизионных зондов и разработки методики восстановления реальной формы и размеров островковых нанобъектов;

– созданием методики определения коэффициентов распыления модельных полупроводниковых материалов ионами аргона низких энергий путем измерения объема образующихся на поверхности мишени кратеров с использованием сканирующей лазерной конфокальной микроскопии;

– изготовлением методом ионно-лучевой кристаллизации прототипов фотоэлектрических устройств с промежуточной энергетической подзоной,

продемонстрировавших прирост генерируемого фототока за счет дополнительного поглощения инфракрасной части солнечного излучения.

Личный вклад автора

Вклад автора является определяющим и заключается в выборе направления и постановке задач исследования, разработке аппаратурного оформления, аналитических методик, моделировании процессов массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации и характеристик фотоэлектрических устройств, получении и измерении экспериментальных образцов, интерпретации результатов. Вклад соавторов научных публикаций состоял в помощи по алгоритмизации моделей, проведении технологических операций по заданной автором методологии и помощи при исследовании свойств наноматериалов. В обсуждении отдельных результатов диссертации участвовали д.ф.-м.н. Лунин Л.С., Dr. Runge E., PhD Williamson A., д.ф.-м.н. Лозовский В.Н., к.ф.-м.н. Лозовский С.В. Разработка технологической оснастки и ростовые эксперименты выполнены совместно с д.т.н. Сыроевым И.А., асп. Малявиным Ф.Ф., асп. Кулешовым Д.С. Написание программного кода для модели массопереноса проводилось совместно с асп. Болобановой Л.Н., программного кода для модели деконволюции – совместно с асп. Дудниковым С.А. Исследования на атомно-силовом и сканирующем электронном микроскопах проведены совместно с асп. Ирха В.А. Измерения коэффициентов распыления полупроводниковых материалов по данным лазерной конфокальной микроскопии выполнены совместно с к.ф.-м.н. Валовым Г.В. Изучение образцов на просвечивающем электронном микроскопе проведены инж. Гамидовым В.А. Оже-спектрометрические измерения выполнены к.т.н. Алфимовой Д.Л. Исследования комбинационного рассеяния проведены к.т.н. Лапиным В.А. Вольт-фарадные измерения выполнены совместно с асп. Яковлевым В.А. Фотолюминесцентные измерения проводились с асп. Блохиным Э.Е. Измерения вольт-амперных характеристик и спектральной зависимости внешнего квантового выхода образцов фотоэлектрических преобразователей проведены к.ф.-м.н.

Пашенко А.С. Другие соавторы опубликованных работ занимались изучением вопросов, не включенных в диссертацию.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов подтверждается:

– применением математических моделей, согласующимися с результатами проведенных экспериментальных исследований и литературными сведениями;

– взаимосогласующимися результатами сканирующей зондовой и электронной микроскопии, оже- и рамановской спектроскопии, вольт-фарадных и вольт-амперных измерений, спектроскопии внешнего квантового выхода фотоэлектрических структур;

– использованием авторских научных, технологических и методических решений при выполнении научно-исследовательских работ по грантам *Российского фонда фундаментальных исследований* (№08-08-00886-а, №09-01-00695-а, №09-08-01065-а, №10-08-01082-а, №12-01-00811-а, №12-08-31219-мол_а, №13-01-90619-Арм-а, №14-08-01213), *Федеральных целевых программ* (гос. контракт №02.451.11.7007, гос. контракт №02.513.11.3349, гос. контракт №14.516.11.0012, гос. контракт №14.516.0062, гос. контракт №14.576.21.0033), *фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере* (гос. контракт №6809р/9376).

Апробация результатов

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на XII конференции по росту кристаллов (НКРК-2006, 23-27 октября 2006 г., Москва), XXI конференции по электронной микроскопии (ЭМ-2006, 5-10 июня 2006 г., Черноголовка), I конференции «Нанотехнологии – производству - 2006» (29-30 ноября 2006 г., Фрязино), XV симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2007, 5-10 июня 2006 г., Черноголовка), XIII конференции по росту кристаллов (НКРК-2008, 17-21 ноября 2008 г., Москва), X международной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (17-22 октября 2010 г.,

Ставрополь), конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'10, 22-24 сентября 2010 г., Санкт-Петербург), XI международной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (22-27 апреля 2012 г., Ставрополь), конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'12, 27-29 июня 2012 г., Санкт-Петербург), VII международном семинаре «Физико-математическое моделирование систем» (26-27 ноября 2010 г., Воронеж), II конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (16-17 мая 2012 г., Москва), международной конференции «Новые технологии в материаловедении, информационных системах, электронике, энергетике, экономике, экологии» (НТ МИС4Э, 14-17 мая 2012 г., Кременчуг, Украина), VII международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (25-28 сентября 2012 г., Иваново), конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (11-12 октября 2012 г., Новочеркасск), II международном симпозиуме «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» (LFPM-2013, 2-6 сентября 2013 г., п. Лоо), I международном форуме «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности» (REENOFR-2013, 22-23 октября 2013 г., Москва), III международном симпозиуме «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» (LFPM-2014, 2-6 сентября 2014 г., п. Лоо), международной конференции «Возобновляемая энергетика. Прикладные аспекты разработки и практического использования» (30 июня – 2 июля 2014 г., Черногловка), II международном форуме «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности» (REENFOR-2014, 10-11 ноября 2014 г., Москва). Результаты диссертации докладывались и обсуждались на заседаниях комплексного отдела механики, химии, физики и нанотехнологий Южного научного центра РАН, а также физическом семинаре технического университета г. Ильменау, Германия.

Публикации

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 44 работах, из них 1 монография, 21 статья в журналах из рекомендованного ВАК перечня, 2 патента, 8 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ, 12 докладов в трудах научных конференций, не считая тезисов докладов. Список авторских публикаций представлен в заключении диссертации.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитированной литературы. Изложена на 289 страницах машинописного текста. Содержит 89 рисунков и 9 таблиц. Список литературы представлен 265 источниками.

В главе 1 «Фотоэлектрические наноматериалы: свойства и методы получения» рассмотрены современные направления совершенствования фотоэлектрических преобразователей. Установлена перспективность использования устройств с промежуточной энергетической подзоной. Определено место ионно-лучевой кристаллизации среди родственных методов. На основе литературного анализа установлено, что систематические исследования распыления модельных полупроводниковых материалов при углах падения, отличных от нормального при низких энергиях и плотностях ионного тока ранее не проводились. Пространственное распределение массопотока при различных параметрах пучка и геометрии системы «мишень – подложка» осталось неизученным. Влияние времени осаждения, температуры подложки, величины ионного тока, профиля пучка и энергии ионов на морфологические, электрические и оптические свойства также относится к неисследованным научным проблемам.

В главе 2 «Технологические аспекты ионно-лучевой кристаллизации фотоэлектрических наноматериалов» сформулированы требования к ростовому оборудованию, описано разработанное аппаратное оформление метода ионно-лучевой кристаллизации, представлены методики управления параметрами

ионного пучка и температурными режимами. Отражены способы предэпитаксиальной подготовки мишеней и подложек.

В главе 3 «Методики исследования функциональных характеристик фотоэлектрических наноматериалов» представлены требования и приведено описание используемых исследовательских методик. Заключительная часть главы посвящена описанию авторских методик, касающихся метрологических вопросов определения реальных размеров наноструктур по данным атомно-силовой микроскопии, созданию прецизионных нанозондов и методике измерения коэффициентов распыления с помощью лазерной конфокальной микроскопии.

Глава 4 «Формирование массопотока ростового вещества при ионно-лучевой кристаллизации» посвящена исследованию энергетической и угловой зависимостей коэффициентов распыления модельных материалов при низких энергиях ионов аргона. Изучены эффекты низкоэнергетического распыления, сопровождающиеся изменением морфологии поверхности мишени в процессе бомбардировки. Отдельно рассмотрена проблема первоначальной аstechиометрии распыления двухкомпонентных полупроводниковых материалов. Разработана модель массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации. Обсуждаются результаты теоретических и экспериментальных исследований осаждения материалов при различной геометрии системы «мишень – подложка», угле наклона падения пучка и влияние профиля плотности ионного тока на равномерность осаждения.

В главе 5 «Ионно-лучевая кристаллизация фотоэлектрических наноматериалов» изучены особенности формирования фотоэлектрических наноструктур с промежуточной подзоной и исследованы их свойства. Изучено влияние времени осаждения, температуры подложки, величины и профиля ионного тока, энергии бомбардирующих ионов на форму, размеры, дисперсию и поверхностную плотность островковых наноструктур модельных материалов, выращенных ионно-лучевой кристаллизацией. Исследование влияния энергии и величины ионного тока на оптические и электрические свойства многослойных фотоэлектрических наноструктур.

Глава 6 «Фотоэлектрические устройства с промежуточной энергетической подзоной» посвящена проблемам моделирования и анализу экспериментальных результатов измерения вольт-амперных и спектральных характеристик фотоэлектрических устройств. Разработана модель, позволяющая определить основные фотоэлектрические параметры устройств с промежуточной энергетической подзоной: фототок, ток короткого замыкания, ток насыщения, напряжение холостого хода, фактор заполнения и коэффициент полезного действия. Получены методом ионно-лучевой кристаллизации прототипы фотоэлектрических устройств с промежуточной энергетической подзоной. Исследованы их вольт-амперные характеристики и спектральная зависимость внешнего квантового выхода.

ГЛАВА 1 ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ: СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1.1 Фотоэлектрические наноматериалы с промежуточной подзоной

1.1.1 Фотоэлектрический эффект

Фотоэлектрический эффект состоит в непосредственном преобразовании солнечного излучения в электрический ток в материалах с неоднородной зонной структурой. Первый полупроводниковый фотоэлектрический преобразователь на основе кремниевого p - n -перехода создан группой Чапина (*Chapin*) в лаборатории Белла (*Bell Laboratory*) в 1954 г. [23]. Эффективность преобразования солнечного излучения этого устройства не превышала 6%. Основателями отечественной кремниевой фотоэнергетики являются Вавилов В.С., Ландсман А.П., Васильев А.М., Стребков Д.С., Рывкин С.М. [24-26]; в области создания гетероструктурных каскадных фотопреобразователей – Андреев В.М., Алферов Ж.И., Румянцев В.Д., Грилихес В.Д., Третьяков Д.Н., Каган М.Б. [27-29].

Физический принцип фотоэлектрического эффекта понятен из рисунка 1.1. Простейший фотоэлектрический преобразователь состоит из двух разнолегированных частей. Первая часть имеет электронную проводимость (n -тип), вторая – дырочную проводимость (p -тип). Совместно они образуют p - n -переход, внутреннее поле которого является причиной разделения фотогенерированных носителей заряда. Электроны через высокопотенциальный металлический контакт переходят во внешнюю цепь, создавая электрический ток. Совершив работу, они рекомбинируют с дырками на низкопотенциальном контакте. Источником энергии для фотоэлектрического преобразователя является солнечное излучение сложного спектрального состава, показанного на рисунке 1.2 [30]. Подчеркнем, что только фотоны с энергией больше ширины запрещенной зоны могут участвовать в генерации фотоэлектрического тока. Энергия длинноволновых фотонов бесполезно расходуется на нагрев.

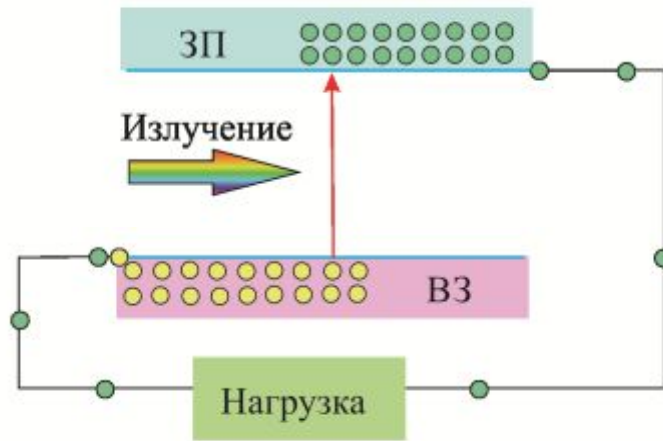


Рисунок 1.1 – Фотоэлектрический эффект

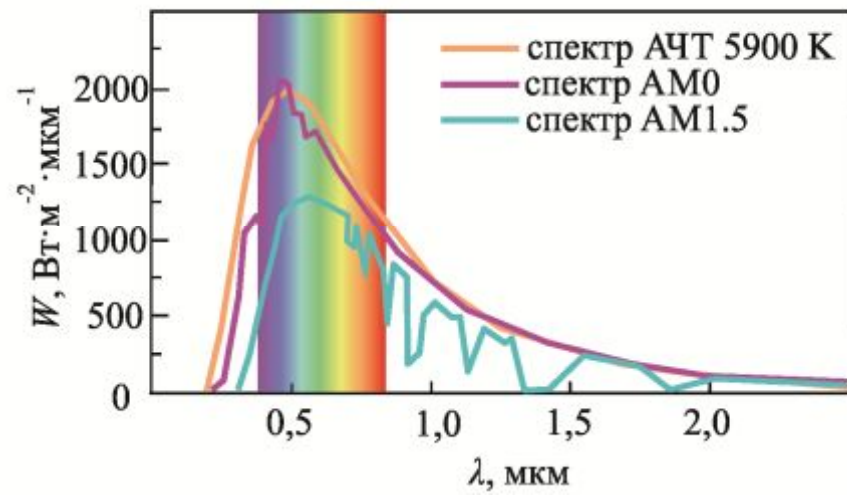


Рисунок 1.2 – Спектральный состав солнечного излучения [30]

Рассмотрим количественные параметры, характеризующие свойства любого фотоэлектрического преобразователя. Через электронно-дырочный переход протекает дрейфовый фототок неравновесных носителей заряда. В результате разделения оптически генерируемых носителей концентрации дырок в p -области и электронов в n -области повышаются, что приводит к компенсации объемного заряда неподвижных примесных ионов на границе перехода. Потенциальный барьер перехода уменьшается на величину фотоэдс, называемую напряжением холостого хода U_{xx} при разомкнутой внешней цепи. Снижение потенциального барьера увеличивает ток диффузии основных носителей через переход, который направлен навстречу фототоку. В стационарном состоянии при постоянстве светового потока плотность тока диффузии J_{dif} равна плотности дрейфового тока, состоящей из плотности фототока J_{ph} и плотности теплового тока перехода J_0 , т.е. выполняется условие динамического равновесия:

$$J_{dif} = J_{ph} + J_0, \quad (1.1)$$

Разность $J_{dif} - J_0$ есть плотность диодного тока и обозначается как J_d . В идеальном p - n -переходе плотность диффузионного тока и плотность теплового тока связаны соотношением:

$$J_{dif} = J_0 \exp\left(\frac{eU_{xx}}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура.

Тогда фототок можно найти из выражения:

$$J_{ph} = J_d = J_0 \left[\exp\left(\frac{eU_{xx}}{kT}\right) - 1 \right], \quad (1.3)$$

Напряжение холостого хода равно:

$$U_{xx} = \frac{kT}{e} \ln \left[1 + \frac{J_{ph}}{J_0} \right], \quad (1.4)$$

Напряжение холостого хода U_{xx} при любом значении фототока J_{ph} не может превышать контактной разности потенциалов p - n -перехода. Если к фотоэлектрическому преобразователю подключается внешняя нагрузка, то

напряжение будет меньше напряжения холостого хода и ток диода не будет компенсировать фототок. Для идеального диода плотность тока через внешнюю нагрузку равна:

$$J = J_{ph} - J_d = J_{ph} - J_0 \left[\exp\left(\frac{eU_{xx}}{kT}\right) - 1 \right], \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) описывает вольтамперную характеристику идеального фотоэлектрического преобразователя. Ток короткого замыкания такого фотопреобразователя равен фототоку $J_{кз} = J_{ph}$. При выводе последнего выражения использовалось уравнение идеального диода. Экспериментальные результаты не подтверждают это упрощение. Поэтому уравнение диода дополняют введением в знаменатель экспоненты коэффициента A , определяемого экспериментально. В этом случае уравнение вольтамперной характеристики примет вид [31]:

$$J = J_{ph} - J_0 \left[\exp\left(\frac{eU_{xx}}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (1.6)$$

Важнейшей характеристикой фотоэлектрического преобразователя является эффективность преобразования солнечного излучения (коэффициент полезного действия – КПД):

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{излуч}}} = \frac{ff \cdot J_{кз} \cdot U_{xx}}{P_{\text{излуч}}}, \quad (1.7)$$

где P_{\max} – максимальная выходная мощность, $P_{\text{излуч}}$ – мощность падающего солнечного излучения, ff – фактор заполнения.

Фактор заполнения устанавливается формулой:

$$ff = \frac{J_{\max} \cdot U_{\max}}{J_{кз} \cdot U_{xx}}, \quad (1.8)$$

где J_{\max} и U_{\max} – плотность тока и напряжение, соответствующие наибольшей электрической мощности. Параметры, входящие в выражение (1.6), определяют вид вольтамперной характеристики и эффективность преобразования излучения.

1.1.2 Направления совершенствования фотопреобразователей

Как описано в предыдущем параграфе, для повышения эффективности преобразования необходимо найти способ использования фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны базового материала, а также снизить потери на термализацию носителей заряда. К настоящему времени существует несколько направлений решения обозначенной проблемы.

Наибольшие успехи достигнуты в разработке каскадных гетероструктурных фотопреобразователей [32]. Расчеты максимальной теоретической эффективности каскадного фотопреобразователя, проведенные по методу Шокли-Квайссера, показывают что для неконцентрированного солнечного излучения КПД двухкаскадного фотопреобразователя достигает 42%, трехкаскадного – 49%, четырехкаскадного 53%. Для фотопреобразователя с бесконечным числом каскадов эффективность достигает 68,2%. Экспериментальны получены образцы с эффективностью преобразования более 40% (соответствующие ссылки на литературные источники приведены во введении).

Другим направлением повышения эффективности преобразования солнечного излучения являются фотопреобразователи, работающие на эффекте мультипликативной экситонной генерации [33]. Фотон с большой энергией возбуждает два или более экситона с меньшими энергиями. Этот процесс также иногда называют инвертированной оже-рекомбинацией, которая наблюдается в некоторых полупроводниковых сплавах (например, твердом растворе SiGe), а также в соединениях со стохастически включенными квантовыми точками PbSe, CdTe, CdSe [34]. Этот процесс проявляется слабо и практически не пригоден для практического использования по причине того, что скорость мультипликационной экситонной генерации намного меньше скорости излучательной рекомбинации. Кроме того, фотоны, обеспечивающие этот процесс должны иметь энергию больше 3,5 эВ. Очевидно, что в длиноволновой части спектра таких фотонов крайне мало (см. рисунок 1.2). Впрочем, результаты моделирования работы фотопреобразователей на эффекте мультипликативной

экситонной генерации являются весьма обнадеживающими. При определенных условиях время мультиэкситонной рекомбинации может превышать скорость излучательной рекомбинации [35].

Интересна идея перестройки длины волны падающего излучения. Предложено два варианта реализации этой идеи [36]. В первом случае несколько низкоэнергетичных фотонов преобразуются в один фотон с большей энергией. Второй случай антисимметричен первому – один фотон преобразуют в несколько фотонов с меньшими энергиями. Такие манипуляции позволяют либо снизить оптическое поглощение, либо уменьшить термализацию носителей заряда. Первая идея реализована путем поглощения фотона высокой энергии фотолюминесцентным материалом с последующим переизлучением с меньшей длиной волны. Для этого используются материалы с центрами фотолюминесценции на редкоземельных ионах Er^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} [37]. Недостатки фотопреобразователей этого типа заключаются в низкой вероятности оптической люминесценции, что нивелирует вклад этого процесса в повышение эффективности фотопреобразования, а также высокой стоимости используемых редкоземельных материалов.

Еще одним из недавно предложенных типов фотоэлектрических преобразователей являются преобразователи с промежуточной подзоной. В таких устройствах фотоны с энергией меньше ширины запрещенной зоны матричного материала могут поглощаться через подзону, расположенную внутри запрещенной зоны [38]. Один низкоэнергетичный фотон переводит электрон из валентной зоны в промежуточную подзону, другой низкоэнергетичный фотон переводит такой электрон из промежуточной подзоны в зону проводимости. Это позволит повысить вырабатываемый электрический ток. Теоретическая эффективность фотопреобразователей с одной промежуточной подзоной может, как это будет подробно рассмотрено ниже в п. 1.1.3, достигнуть 63%. Учитывая обнадеживающие результаты, данный подход к созданию фотопреобразователей представляется перспективной научно-технической разработкой.

1.1.3 Фотоэлектрический преобразователь с промежуточной энергетической подзоной

Теоретическая эффективность классического однопереходного фотопреобразователя в условиях неконцентрированного солнечного освещения ограничена 31%. Это обусловлено неиспользованием фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны полупроводникового материала ($h\nu < E_g$). Наиболее полезную работу совершают фотоны с энергией не значительно больше ширины запрещенной зоны. Высокоэнергетичные фотоны порождают электронно-дырочные пары, некоторая часть энергии которых расходуется на термализацию.

Наиболее эффективный и распространенный подход, как указывалось в предшествующем параграфе 1.1.2, позволяющий частично преодолеть указанную проблему, основывается на последовательном соединении однопереходных солнечных элементов с различной шириной запрещенной зоны через коммутационные туннельные диоды в многопереходные (каскадные) гетероструктурные фотопреобразователи. Уменьшение ширины запрещенной зоны материалов *p-n*-переходов начиная от светочувствительной поверхности обеспечивает эффективное поглощение фотонов определенного диапазона энергий каждым элементом каскада, в результате чего достигается более высокая эффективность использования спектра солнечного излучения. Однако возрастание количества элементов каскада приводит к усложнению конструкции фотопреобразователя, увеличению числа гетерограниц и коммутационных туннельных диодов, что влечет за собой возрастание внутренних потерь и, в частности, увеличение последовательного сопротивления фотопреобразователя. Кроме того, для создания высокоэффективных многопереходных фотопреобразователей существует ограниченное количество материалов, обеспечивающих согласование постоянных кристаллических решеток.

В последнее время развитие получил новый подход к решению данной проблемы, дополняющий концепцию каскадных фотопреобразователей. Он

основан на применении полупроводниковых структур с самоорганизующимися квантовыми точками – гетероструктурами с предельным случаем размерного квантования — при сохранении псевдоморфного роста. Благодаря дискретному энергетическому спектру квантовых точек в принципе появляется возможность решить проблему потерь на термализацию. Управляя размерами, формой квантовых точек и составом матрицы (слой, окружающий квантовую точку), можно контролируемо модифицировать край зоны поглощения дополнительного перехода, что позволит расширить спектральный диапазон чувствительности и увеличить фототок [39]. Весьма интересным подходом, направленным на минимизацию потерь, связанных с неполным поглощением солнечного спектра, является идея использования энергетических уровней в квантовых точках в качестве промежуточной зоны для реализации эффективного фотоэлектрического преобразования фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны исходного материала. Устройства, реализующие этот эффект, получили название фотоэлектрических преобразователей с промежуточной энергетической подзоной [40].

Особенностью фотоэлектрических преобразователей на квантово-размерных гетероструктурах является наличие промежуточной энергетической подзоны. Фотопреобразователи с промежуточной подзоной представляет собой многослойную структуру. Зонная энергетическая диаграмма фотопреобразователя с промежуточной подзоной показана на рисунке 1.3.

В фотопреобразователе с промежуточной подзоной фотоны с энергией меньше ширины запрещенной зоны используются для генерации тока, являющегося дополнительным к основному току, создаваемому в результате поглощения фотонов с энергией больше ширины запрещенной зоны базового материала. Существует несколько механизмов перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости через промежуточную подзону. Независимо от механизма законы термодинамики требуют, чтобы процесс перехода электрона

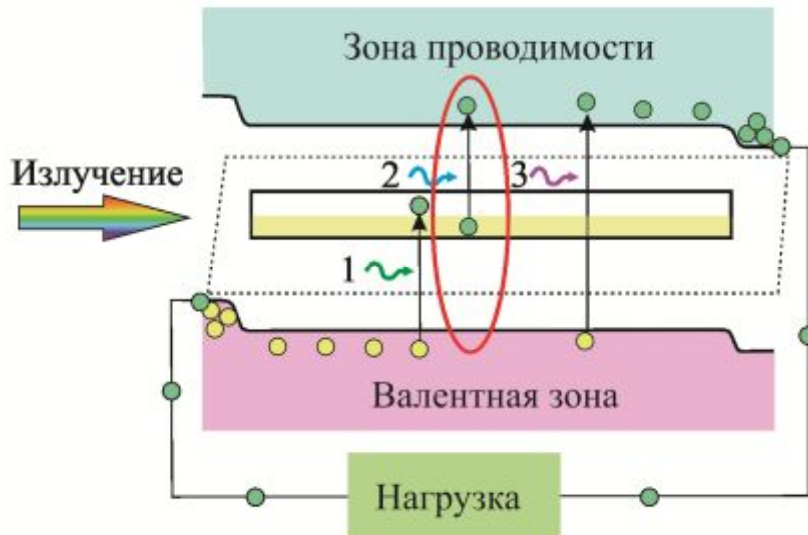


Рисунок 1.3 – Зонная диаграмма фотоэлектрического преобразователя с промежуточной энергетической подзоной [40]

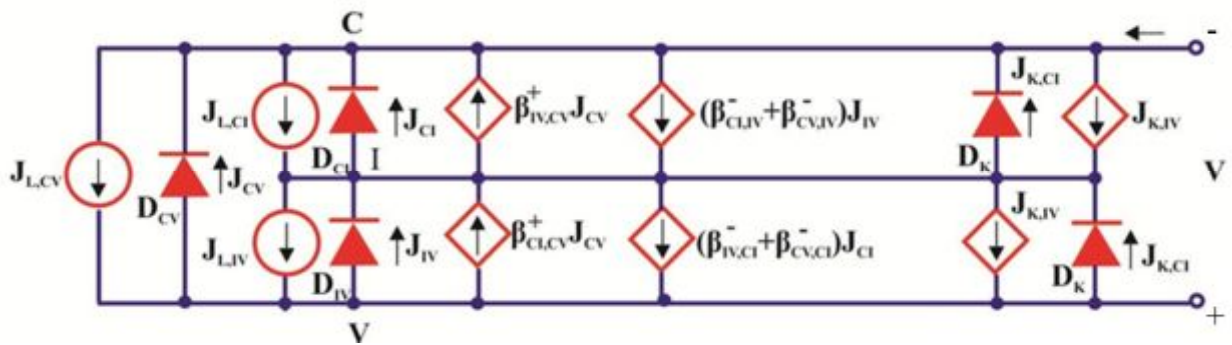


Рисунок 1.4 Эквивалентная схема фотоэлектрического преобразователя с промежуточной энергетической подзоной [41]

из валентной зоны в зону проводимости через промежуточную зону происходил с участием двух фотонов. Самый очевидный вариант заключается в последовательном поглощении двух фотонов с энергией меньшей ширины запрещенной зоны, возбуждающих переход электрона из валентной зоны в промежуточную и с промежуточной в зону проводимости. Еще один процесс характеризует переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Альтернативой указанным процессам является механизм ударной ионизации, в котором энергия электрона, возвращающегося из промежуточной зоны в валентную зону, используется для перехода другого электрона из промежуточной зоны в зону проводимости. Отметим, что для этого процесса также требуется два фотона – один фотон переводит электрон из валентной зоны в промежуточную зону, другой переводит электрон из валентной зоны в промежуточную зону. Затем электрон из промежуточной зоны может вернуться обратно в валентную зону, передавая свою энергию посредством ударной ионизации электрону, переходящему из промежуточной зоны в зону проводимости. Конечным результатом этих процессов для стационарного случая является образование электронно-дырочной пары при поглощении двух фотонов. Отметим, что каждый из указанных процессов имеет обратные процессы – люминесценцию и Оже-рекомбинацию.

Идеальный фотопреобразователь с промежуточной подзоной может быть описан эквивалентной схемой [41], показанной на рисунке 1.4. Элементы цепи, расположенные справа, учитывают процессы рекомбинации носителей заряда: безызлучательную, ударную и оже-рекомбинацию. При отсутствии безызлучательной рекомбинации элементы, помеченные коэффициентами $\beta^{\pm}_{XY,ZW}$, равны нулю и эквивалентная схема значительно упрощается. Кроме того, если механизмы оже-рекомбинации и ударной ионизации пренебрежимо малы, то эквивалентная схема переходит в классическую схему трехкаскадного фотопреобразователя. Расчет параметров эквивалентной схемы может быть проведен только на основе экспериментальных измерений.

1.1.4 Теоретический предел эффективности фотопреобразователя с промежуточной подзоной

Рассмотрим вопрос о предельной теоретической эффективности фотопреобразователя с одной промежуточной энергетической подзоной. В работе [42], используя теоретический подход сходный с расчетами Шокли и Квайссера, рассмотрено решение этой задачи. Проанализируем используемый подход и на его основе получим некоторые новые результаты, касающиеся теоретических оценок эффективности преобразования для различных комбинаций ширины запрещенной зоны и ширин промежуточных подзон.

Обозначим через E_1 – ширину запрещенной подзоны «валентная зона – промежуточная подзона», E_2 – ширину запрещенной подзоны «промежуточная подзона – зона проводимости», E_g – ширина запрещенной зоны базового материала. Ширины запрещенных подзон могут быть произвольными, однако должно выполняться условие $E_g = E_1 + E_2$. Внешнее излучение вызывает расщепление уровней Ферми в фотоэлектрическом преобразователе с промежуточной подзоной. В таком устройстве образуется три уровня, задаваемых химическими потенциалами μ_n, μ_p, μ_i . Для каждого подуровня можно записать функции распределения зарядов в виде:

$$f_v = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_v - \mu_p}{kT}\right) + 1}, \quad (1.9)$$

$$f_c = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_c - \mu_n}{kT}\right) + 1}, \quad (1.10)$$

$$f_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu_i}{kT}\right) + 1}, \quad (1.11)$$

Если промежуточная подзона связана с зоной проводимости или валентной зоной, так что тепловой энергии достаточно для обеспечения межзонных переходов носителей заряда, то промежуточная подзона будет размыта и фактически останется два квазиуровня Ферми μ_n, μ_p . В этом случае нивелируются преимущества фотопреобразователя с промежуточной подзоной и он становится классическим однопереходным преобразователем. Принцип детального равновесия предполагает, что любые межзонные переходы происходят при фотонной стимуляции. Безызлучательная рекомбинация отсутствует. Следовательно, число актов рекомбинации можно определить как разность числа фотонов, упавших на поверхность фотопреобразователя, и числа фотонов покинувших устройство.

Обозначим через $n(\varepsilon, z)$ число фотонов с энергией ε , находящихся внутри преобразователя на расстоянии z . Фронтальная поверхность имеет координату $z = 0$, тыльная поверхность – $z=1$. В отличие от классического однопереходного преобразователя, фотопреобразователь с промежуточной подзоной имеет три перехода с нижерасположенных на вышерасположенные уровни (см. рисунок 1.3). То же справедливо для обратных переходов. Всего существует шесть различных межзонных переходов, характеризующихся соответствующими матрицами переходов. Матрицы прямых и обратных переходов симметричны. Иными словами для матриц основных межзонных переходов «валентная зона – зона проводимости» справедливо выражение $H_{v_j \rightarrow c_i} = H_{c_i \rightarrow v_j}$. Аналогичные выражения можно записать и для промежуточных межзонных переходов: $H_{v_j \rightarrow I_i} = H_{I_i \rightarrow v_j}$ и $H_{c_j \rightarrow I_i} = H_{I_i \rightarrow c_j}$. Комбинируя процесс эмиссии и абсорбции фотонов внутри фотопреобразователя, получим дифференциальное уравнение 1-ого порядка:

$$\begin{aligned}
\frac{dn(\varepsilon, z)}{dz} = & \frac{R}{c} \sum_{i,j} H_{c_i \rightarrow v_j} \cdot (n(\varepsilon, z) + 1) \cdot f_{c_i} (1 - f_{v_j}) - H_{v_j \rightarrow c_i} \cdot n(\varepsilon, z) \cdot f_{v_j} (1 - f_{c_i}) + \\
& + \frac{R}{c} \sum_{i,j} H_{c_i \rightarrow I_j} \cdot (n(\varepsilon, z) + 1) \cdot f_{c_i} (1 - f_{I_j}) - H_{I_j \rightarrow c_i} \cdot n(\varepsilon, z) \cdot f_{I_j} (1 - f_{c_i}) + \\
& + \frac{R}{c} \sum_{i,j} H_{I_i \rightarrow v_j} \cdot (n(\varepsilon, z) + 1) \cdot f_{I_i} (1 - f_{v_j}) - H_{v_j \rightarrow I_i} \cdot n(\varepsilon, z) \cdot f_{v_j} (1 - f_{I_i})
\end{aligned} \quad , \quad (1.12)$$

Слагаемые, представленные отдельной строкой, описывают соответствующие межзонные переходы: 1) основной переход «валентная зона – зона проводимости»; 2) промежуточный переход «промежуточная подзона – зона проводимости»; 3) промежуточный переход «валентная зона – промежуточная подзона». Суммы каждой строки объединяют группу всевозможных межзонных переходов внутри названных трех классов переходов. Уравнение (1.12) преобразуется к виду:

$$\frac{dn(\varepsilon, z)}{dz} = \alpha_{cv} \cdot (v_{cv} - n(\varepsilon, z)) + \alpha_{cl} \cdot (v_{cl} - n(\varepsilon, z)) + \alpha_{lv} \cdot (v_{lv} - n(\varepsilon, z)), \quad (1.13)$$

В этом выражении введены обозначения:

$$\alpha_{cv} = \frac{R}{c} \sum_{i,j} H_{v_j \rightarrow c_i} \cdot (f_{c_j} - f_{v_i}), \quad v_{cv} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu_{cv}}{kT}\right) - 1},$$

$$\alpha_{cl} = \frac{R}{c} \sum_{i,j} H_{I_j \rightarrow c_i} \cdot (f_{c_j} - f_{I_i}), \quad v_{cl} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu_{cl}}{kT}\right) - 1},$$

$$\alpha_{lv} = \frac{R}{c} \sum_{i,j} H_{v_j \rightarrow I_i} \cdot (f_{I_j} - f_{v_i}), \quad v_{lv} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu_{lv}}{kT}\right) - 1},$$

$$\mu_{cv} = \mu_n - \mu_p, \quad \mu_{cl} = \mu_n - \mu_I, \quad \mu_{lv} = \mu_I - \mu_p,$$

Решение дифференциального уравнения (1.13) представимо в виде:

$$\begin{aligned}
n(\varepsilon, z) = & n(\varepsilon, 0) \exp(-(\alpha_{cv} + \alpha_{cl} + v_{lv})z) + \\
& + \frac{\alpha_{cv} v_{cv} + \alpha_{cl} v_{cl} + \alpha_{lv} v_{lv}}{\alpha_{cv} + \alpha_{cl} + v_{lv}} (1 - \exp(-(\alpha_{cv} + \alpha_{cl} + v_{lv})z)),
\end{aligned} \quad (1.14)$$

Первое слагаемое суммы, стоящей в правой части выражения (1.14), показывает число поглощенных внешних фотонов; второе – число фотонов, порожденных в результате излучательной рекомбинации. Фотопреобразователь должен иметь достаточную толщину для полного поглощения всех упавших фотонов. Напомним, что подвижность носителей заряда считается бесконечно большой, что обеспечит полный сбор носителей заряда на противоположных контактах. В целях упрощения расчетов предполагается, что на глубине $z=1$ наблюдается полное поглощения падающего излучения. В состоянии термодинамического равновесия концентрация фотонов на этой глубине равна:

$$n(\varepsilon, z) = \begin{cases} 0, & 0 \leq \varepsilon < E_1 \\ \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu_{lv}}{kT}\right] - 1}, & E_1 \leq \varepsilon < E_2 \\ \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu_{cl}}{kT}\right] - 1}, & E_2 \leq \varepsilon < E_g, \\ \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu_{cv}}{kT}\right] - 1}, & \varepsilon \geq E_2 \end{cases}, \quad (1.15)$$

Пояснение принятых обозначений приведено в начале параграфа. Плотность потока фотонов в диапазоне энергий (E_i, E_j) можно найти интегрированием. В дальнейших расчетах предполагается, что излучение солнца соответствует спектру излучения абсолютно черного тела при температуре $T_s=6000$ К. Преобразователь находится в состоянии термодинамического равновесия с окружающей средой и характеризуется температурой $T_a=300$ К. Возможны только процессы излучательной рекомбинации. Все фотоны с энергией больше ширины запрещенной зоны и запрещенных промежуточных подзон участвуют в генерации электронно-дырочных пар; фотоны с меньшими энергиями не участвуют в генерационных процессах. Носители заряда имеют бесконечно большую подвижность, поэтому положение квазиуровней Ферми внутри соответствующих областей постоянно. Один фотон порождает только одну электронно-дырочную пару. На тыльной части фотопреобразователя

располагается идеально отражающее зеркало, так что фотоны могут выходить из преобразователя только через фронтальную часть. Носители заряда не выходят во внешнюю цепь. Разность числа падающих фотонов и числа эмиттированных фотонов равна числу носителей заряда, собранных на контактах.

Эффективность (коэффициент полезного действия) произвольного фотоэлектрического преобразователя, в том числе и преобразователя с промежуточной подзоной устанавливается соотношением (1.7). Фотон с энергией $E_1 < \hbar\omega < E_2$ (смысл энергий E_1 и E_2 поясняется в начале параграфа) порождают одну электронно-дырочную пару. Электрон переходит в промежуточную подзону, в валентной зоне образуется дырка. Электрон, порожденный фотоном с энергией больше E_1 , термализуется и его избыточная энергия расходуется на нагрев полупроводника. Это означает, что любой фотон с энергией больше E_1 , но менее E_2 производит тот же эффект, что и фотон с энергией $\hbar\omega = E_1$. Фотоны с энергией $E_2 < \hbar\omega < E_g$ поглощаются, переводя электрон из промежуточной подзоны в зону проводимости. Действие фотона с энергией больше E_2 приводит к возбуждению электрона, который термализуется до минимальной энергии в зоне проводимости прежде перехода во внешнюю цепь. Следовательно, все облучение фотоны с энергией $E_2 < \hbar\omega < E_g$ приводят к тому же эффекту, что и фотон с энергией $\hbar\omega = E_2$. Фотоны с энергией $\hbar\omega > E_g$ поглощаются с генерацией электронно-дырочной пары, как в обычном полупроводниковом материале без промежуточной подзоны. Действие фотонов с энергией больше E_g подобно действию фотона с энергией $\hbar\omega = E_g$. Излишняя энергия теряется на термализацию носителей до их перехода во внешнюю цепь. Разность плотностей потоков входящих и выходящих фотонов пропорциональна электрическому току на контактах фотопреобразователя:

$$\begin{aligned}
j(E_1, E_2, E_g, T_s, T_a, Z, V) = & e \left[ZF_{sun} N(E_g, \infty, T_s, 0) + \right. \\
& + (1 - ZF_{sun}) N(E_g, \infty, T_a, 0) - F\left(\frac{\pi}{2}\right) N(E_g, \infty, T_a, eV) \left. \right] + \\
& + e \left[ZF_{sun} N(E_2, E_g, T_s, 0) + (1 - ZF_{sun}) N(E_2, E_g, T_s, 0) - \right. \\
& \left. - F\left(\frac{\pi}{2}\right) N(E_2, E_g, T_a, \mu_{cl}) \right]
\end{aligned} \tag{1.16}$$

где $F(\theta)$ – геометрический фактор, Z – степень концентрирования излучения.

Для каждой конфигурации значений (E_1, E_2, E_g) существует напряжение V_{\max} , которое обеспечивает максимальную мощность электрического тока $P = V_{\max} \cdot J_{\max}(E_1, E_2, E_g, T_s, T_a, Z, V)$. Однако для определения плотности тока необходимо знать химический потенциал μ_{cl} . Функционирование идеального фотоэлектрического преобразователя с промежуточной подзоной подразумевает, что электроны, находящиеся в промежуточной подзоне не достигают контактов, т.е. электроны попадающие в промежуточную подзону из валентной зоны должны за счет фотонного воздействия перебрасываться в зону проводимости. Это утверждение позволяет представить второе слагаемое выражения (1.16) в виде:

$$\begin{aligned}
& e \left[ZF_{sun} N(E_2, E_g, T_s, 0) + (1 - ZF_{sun}) N(E_2, E_g, T_\phi, 0) - F\left(\frac{\pi}{2}\right) N(E_2, E_g, T_a, \mu_{cl}) \right] = \\
& = e \left[ZF_{sun} N(E_1, E_2, T_s, 0) + (1 - ZF_{sun}) N(E_1, E_2, T_a, 0) - F\left(\frac{\pi}{2}\right) N(E_1, E_2, T_a, \mu_{lv}) \right]
\end{aligned} \tag{1.17}$$

Химические потенциалы связаны соотношением:

$$eV = \mu_{cv} = \mu_{cl} + \mu_{lv}, \tag{1.18}$$

Таким образом, для заданного значения напряжения V полученные выражения образуют замкнутую систему уравнений, решение которой позволяет найти плотность электрического тока идеального фотоэлектрического преобразователя с промежуточной подзоной, а затем оценить эффективность преобразования солнечного излучения. На рисунке 1.5 представлена зависимость коэффициента полезного действия фотопреобразователя с промежуточной подзоной при $E_1=0,7$ эВ для матричных материалов с различной шириной запрещенной зоны. Максимально концентрированное солнечное излучения теоретически может быть преобразовано таким фотопреобразователем с эффективностью 63,2% для материала с шириной запрещенной зоны $E_g=1,93$ эВ.

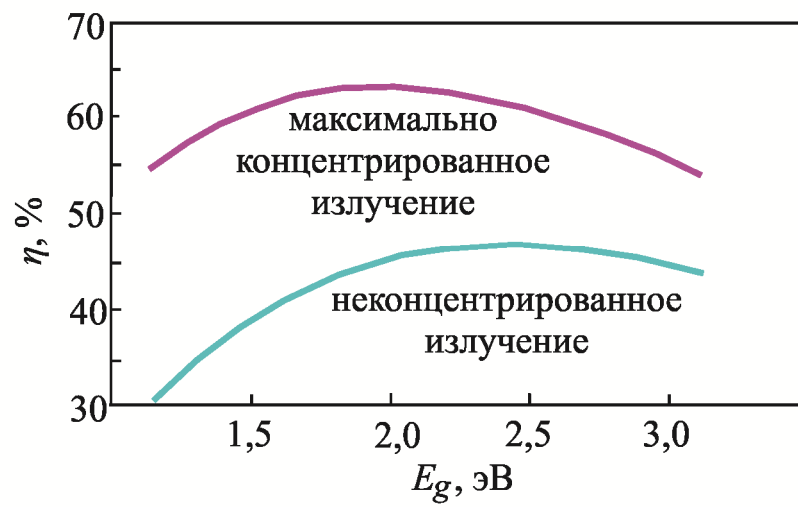


Рисунок 1.5 – Теоретическая эффективность фотоэлектрического преобразователя с одной промежуточной энергетической подзоной [42]

При неконцентрированном облучении необходимо использовать материал с шириной запрещенной зоны порядка $E_g=2,40$ эВ, что теоретически позволит достичь коэффициент полезного действия в 46,8%. Из графика можно сделать следующие выводы. Во-первых, повышение степени концентрирования солнечного излучения до максимально способно увеличить эффективность фотопреобразователя на 16,4%. Во-вторых, фотопреобразователи, используемые без концентраторов, должна изготавливаться из более широкозонных материалов.

1.1.5 Наноматериалы для создания фотопреобразователей с промежуточной подзоной

Фотоэлектрические преобразователи с промежуточной подзоной технически реализуются на гетероструктурах с квантовыми точками [43]. Рассмотрим физические причины, приводящие к появлению промежуточной подзоны, а также типы фотоструктур с квантовыми точками.

В объемных полупроводниках волновые функции электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне могут быть записаны в виде:

$$\psi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r}), \quad u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}). \quad (1.19)$$

Функции Блоха $u_k(\vec{r})$ являются периодическими и зависят от волнового вектора \vec{k} . Волновые функции нормализованы. Для материала объемом Ω справедливо выражение:

$$\int_{\Omega} \psi_k^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\Omega} u_k^*(\vec{r}) u_k(\vec{r}) d\vec{r}, \quad u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}). \quad (1.20)$$

Учитывая периодичность функции Блоха относительно элементарной ячейки кристаллической решетки, правую часть интеграла (1.20) можно преобразовать к виду:

$$\sum_n \int_{\text{ячейка}} |u_k(\vec{r} + \vec{R}_n)|^2 d\vec{r} = \sum_n \int_{\text{ячейка}} |u_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} = N, \quad (1.21)$$

здесь $\int_{\text{ячейка}}$ – интегрирование по объему элементарной ячейки, N – число ячеек внутри кристалла объемом Ω . Проведенные преобразования предполагали нормализацию функций Блоха внутри элементарной ячейки:

$$\int_{\text{ячейка}} |u_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1. \quad (1.22)$$

Общая волновая функция объемного кристалла:

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{N} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r}). \quad (1.23)$$

Перейдем к рассмотрению способа определения волновой функции в наноструктурах. В них наблюдается пространственно-ограниченное движение электронов. Принципиально можно ограничить движение носителей заряда в одном (квантовые ямы), двух (квантовые нити) или трех (квантовые точки) направлениях. Экспериментально ограничение движения наблюдается при физических размерах областей порядка 10 нм и менее. В сравнении с базисными векторами кристаллической решетки ($\sim 0,5$ нм) такие области содержат еще достаточно большое число ячеек. Воспользуемся приближением огибающих функций [44] для расчета плотности энергетических состояний в наноструктурах различной размерности. Волновая функция $\psi_{ik}(\vec{r})$ электронов является произведением огибающей функции $\psi_i(\vec{r})$ и функции Блоха $u_k(\vec{r})$:

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r}) u_k(\vec{r}). \quad (1.24)$$

Огибающая функция слабо изменяется внутри выбранной элементарной ячейки. Индекс i – квантовое число (набор квантовых чисел), определяющее состояние системы. В общем случае необходимо нормализовать огибающую функцию по объему Ω пространственного ограничения носителей заряда:

$$\int_{\Omega} |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1. \quad (1.25)$$

Нормировочная постоянная находится из выражения:

$$\int_{\Omega} |\psi_{ik}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_{\Omega} |\psi_i(\vec{r})|^2 |u_k(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (1.26)$$

Как отмечалось выше, огибающая функция практически не изменяется внутри элементарной ячейки. Эта особенность $\psi_i(\vec{r})$ позволяет использовать среднее значение огибающей функции внутри ячеек с координатами \vec{R}_n . Вектор трансляции $\vec{R}_n \in \Omega$. Подставляя условие нормировки в (1.26), получим:

$$\sum_n |\psi_i(\vec{R}_n)|^2 \int_{\Omega} |u_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \sum_n |\psi_i(\vec{R}_n)|^2 \cdot \quad (1.27)$$

Обозначим объем элементарной ячейки $\Omega_{\text{ячейки}}$, тогда соотношение (1.27) легко находится в явном виде через $\Omega_{\text{ячейки}}$:

$$\sum_n |\psi_i(\vec{R}_n)|^2 = \frac{1}{\Omega_{\text{ячейки}}} \sum_n |\psi_i(\vec{R}_n)|^2 \Omega_{\text{ячейки}} = \frac{1}{\Omega_{\text{ячейки}}} \int_{\Omega} |\psi_i(\vec{r})|^2 = \frac{1}{\Omega_{\text{ячейки}}}. \quad (1.28)$$

Проделанные преобразования позволяют найти $\psi_{ik}(\vec{r})$:

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sqrt{\Omega_{\text{ячейки}}} \psi_i(\vec{r}) u_k(\vec{r}). \quad (1.29)$$

Применим результаты проделанных рассуждений для нахождения огибающих функций. Объемный кристаллический материал не накладывает квантовых ограничений на движение электронов. Огибающая функция записывается в форме плоской волны:

$$\psi_k(\vec{r}) = C \exp(\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (1.30)$$

Постоянная нормирования C определяется следующим образом:

$$\int_{\Omega} |\psi_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_{\Omega} |C|^2 d\vec{r} = |C|^2 \int_{\Omega} d\vec{r} = |C|^2 \Omega, \text{ тогда } C = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}. \quad (1.31)$$

Наноструктуры с квантовыми ямами (КЯ) ограничивают движение носителей заряда вдоль оси Oz . Толщину квантовой ямы обозначим $L_{\text{КЯ}}$. Огибающая функция для этого случая записывается в виде:

$$\psi_i = C \psi_i(z) \exp(i(k_x x + k_y y)). \quad (1.32)$$

Нормировочная константа C задается выражением:

$$|C|^2 \int_{L_{KY}} \psi_i(z) dz \int_{xy} dx dy = |C|^2 S_{KY}, \quad C = \frac{1}{\sqrt{S_{KY}}} \quad (1.33)$$

где S_{KY} – площадь квантовой ямы.

Волновая функция для наноструктуры с квантовой ямой:

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{S_{KY}}} \psi_i(z) \exp(i(k_x x + k_y y)). \quad (1.34)$$

В наноструктурах с квантовыми нитями (КН) движение ограничивается в двух направлениях. Огибающая функция представляется аналогично:

$$\psi_i = C \psi_i(x, y) \exp(ik_z z). \quad (1.35)$$

Определим нормировочную константу:

$$|C|^2 \int_{S_{KH}} \psi_i(x, y) dx dy \int_{L_{KH}} dz = |C|^2 L_{KH}, \quad C = \frac{1}{\sqrt{L_{KH}}}, \quad (1.36)$$

здесь S_{KH} – площадь квантовой нити, L_{KH} – толщина квантовой нити.

Волновая функция в наноструктурах с квантовой нитью имеет вид:

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_{KH}}} \psi_i(x, y) \exp(ik_z z). \quad (1.37)$$

Ограничение движения в трех направлениях наблюдается в наноструктурах с квантовыми точками (КТ):

$$\int_{\Omega_{KT}} \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} = 1. \quad (1.38)$$

Под плотностью состояний понимают число энергетических состояний, приходящихся на единицу объема в единичном интервале энергий. Согласно принципу Паули, в каждом состоянии может находиться не более двух электронов. Далее предполагается отсутствие магнитного поля. Согласно теореме Блоха и проведенным рассуждениям получим:

$$\psi_{n\vec{k}}^{3D}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_{n,k}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (1.39)$$

Кристаллическая решетка характеризуется вдоль оси Ox периодом L_x , вдоль оси Oy периодом L_y и вдоль оси Oz периодом L_z соответственно. Волновая функция $\psi_{n\vec{k}}^{3D}(\vec{r})$ периодическая:

$$\psi_{n\vec{k}}^{3D}(x, y, z) = \psi_{n\vec{k}}^{3D}(x + L_x, y, z) = \psi_{n\vec{k}}^{3D}(x, y + L_y, z) = \psi_{n\vec{k}}^{3D}(x, y, z + L_z). \quad (1.40)$$

Для выполнения (1.55) требуется, чтобы было справедливо условие:

$$\exp(ik_i L_i) = 1, \quad (1.41)$$

где $i=x, y, z$. Компоненты волнового вектора задаются соотношением через параметр L_i и целые числа m_i :

$$k_i = \frac{2m_i\pi}{L_i}. \quad (1.42)$$

Если L_i – большое число, что имеет место в протяженных объемных кристаллах, то изменение волнового вектора между двумя близлежащими состояниями незначительно:

$$k_{i, m_i+1} - k_{i, m_i} = \frac{2\pi}{L_i}. \quad (1.43)$$

Малая дискретность параметра k_i позволяет говорить о непрерывном пространстве волнового вектора. Число электронных состояний N^{3D} , приходящихся на элементарный dk в k -пространстве, равно:

$$\frac{2d\vec{k}}{\left(\frac{(2\pi)^2}{\Omega}\right)} = \frac{2\Omega d\vec{k}}{(2\pi)^2}. \quad (1.44)$$

Плотность состояний σ^{3D} для кристалла:

$$\sigma^{3D} dE = \int_E^{E+dE} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^2}. \quad (1.45)$$

Для зоны проводимости, аппроксимированной параболой, энергия электронов записывается выражением:

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (1.46)$$

где E_c – дно зоны проводимости, m^* – эффективная масса. Проводя интегрирование по всему диапазону энергий в зоне проводимости, получим известное выражение для объемного полупроводникового кристалла:

$$\sigma^{3D} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{3/2}. \quad (1.47)$$

В наноструктурах с квантовыми ямами волновая функция и энергия определяются следующим образом:

$$\psi_{i\vec{k}}^{2D}(\vec{\sigma}, z) = \psi_i(z) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{\rho}), \quad (1.48)$$

$$E_i(\vec{k}) = E_c + E_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (1.49)$$

Волновой вектор \vec{k} и радиус-вектор $\vec{\rho}$ являются двумерными и заданы в плоскости xu , вдоль которой ограничено движение электронов в квантовой яме. Выражение (1.49) справедливо для параболической зоны проводимости. Проводя интегрирования по всему диапазону энергий, найдем плотность энергетических состояний в 2D-наноструктуре с толщиной квантовой ямы $L_{КЯ}$:

$$\sigma^{2D} = \frac{1}{2\pi L_{КЯ}} \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - E_c). \quad (1.50)$$

Ограничивая движение в двух направлениях, получим плотность энергетических состояний в 1D-наноструктуре с площадью квантовой нити $S_{КН}$:

$$\sigma^{1D} = \frac{1}{2\pi S_{КН}} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (1.51)$$

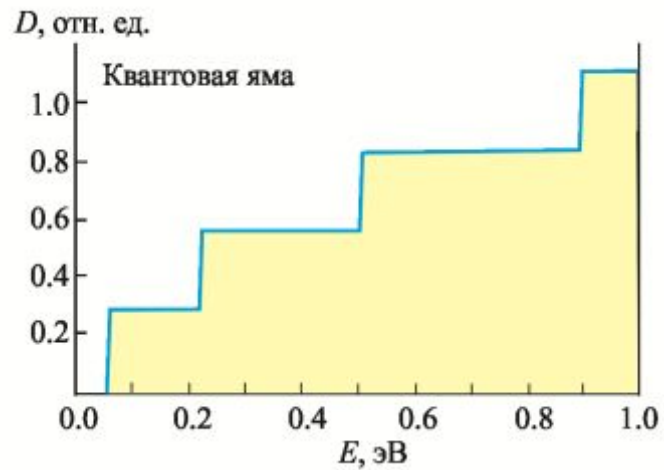
Плотность состояний в 0D-наноструктурах с объемом квантовой точки $V_{КТ}$ характеризуется дельта-образными дискретными состояниями $\delta(E - E_i)$ с энергией релаксации Γ :

$$\sigma^{0D} = \frac{1}{V_{КТ}} \sum_i \delta(E - E_i), \quad (1.52)$$

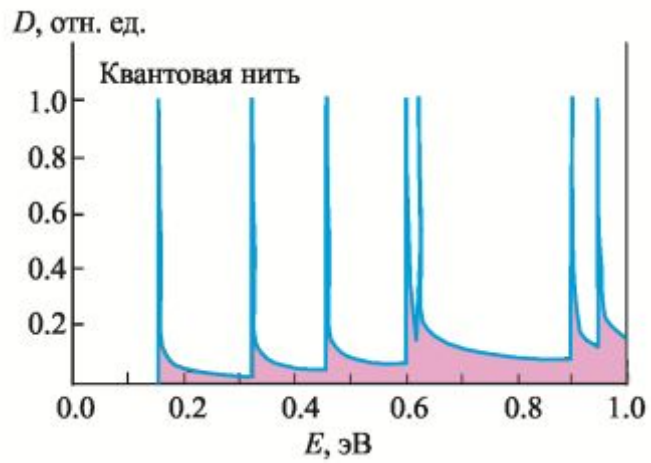
$$\delta(E - E_i) \rightarrow \frac{\Gamma}{(E - E_i)^2 + \Gamma^2}. \quad (1.53)$$

Полученные выражения позволяют провести классификацию наноструктур по характеру ограничения движения носителей заряда. Зависимость плотности энергетических состояний для 2D-, 1D- и 0D-наноструктур на примере арсенида галлия, показана на рисунке 1.6. Для расчетов использовались следующие численные параметры: толщина квантовой ямы $L_{КЯ} = 10$ нм, площадь квантовой нити $S_{КЯ} = 75$ нм², объем квантовой точки $V_{КТ} = 375$ нм³, энергия релаксации $\Gamma = 1$ мэВ. Из рисунка видно, что наличие наноразмерных областей в объемном материале приводит к трансформации плотности энергетических состояний. В объемном кристалле наблюдается плавная зависимость плотности состояний от энергии уровня. В наноструктурах с квантовыми ямами плотность состояний изменяется скачкообразно. В структурах с квантовыми нитями существуют дискретные состояния со спадающей пропорционально \sqrt{E} плотностью состояний. Системы с квантовыми точками имеют дискретные уровни с δ -образной плотностью состояний.

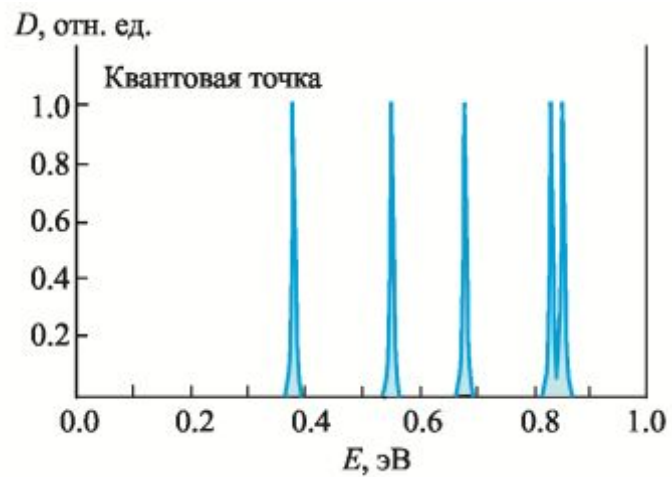
Рассмотрим причину образования промежуточной энергетической подзоны в многослойных вертикально-связанных слоях квантовых точек. Как показано выше, движение электронов в квантовой точке ограничено в трех направлениях. Это позволит, варьируя размеры и состав, настраивать диапазон оптического поглощения, а также подавить безызлучательную рекомбинацию [45]. Однако дискретные состояния в квантовых точках препятствует формированию делокализованной подзоны, которая необходима для минимизации рекомбинационных процессов Шокли-Рида-Холла. Располагая квантовые точки на расстоянии проявления туннельного эффекта, создают возможность для последовательно перехода электронов внутри ряда квантовых точек [46]. Вероятность тунелирования значительно увеличивается при близких значениях энергетических уровней в квантовых точках за счет резонансного эффекта. Волновая функция электронов становится делокализованной, образуя промежуточную подзону [47].



а)



б)



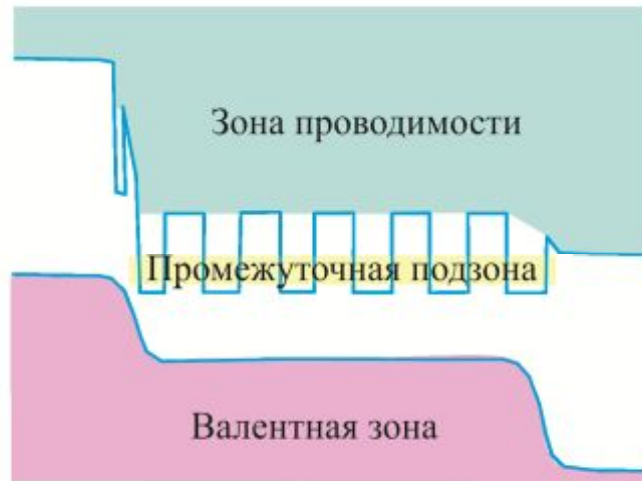
в)

Рисунок 1.6 – Плотность энергетических состояний в арсениде галлия для: 2D-квантовой ямы (а), 1D-квантовой нити (б), 0D-квантовой точки (в)

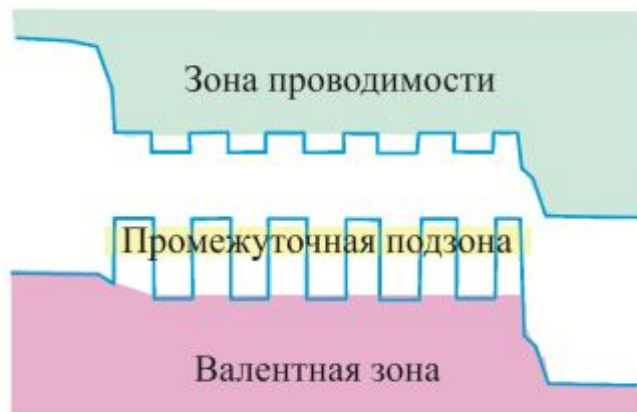
Гетероструктуры с внедренными квантовыми точками в зависимости от локализации носителей заряда разделяются на две группы. В гетероструктурах с квантовыми точками I-ого типа узкозонный материал расположен внутри широкозонного материала. Электроны и дырки локализуются в одной пространственной области. Типичным представителем гетероструктур с квантовыми точками I-ого типа является наносистема InAs-КТ/GaAs [48]. Гетероструктуры с квантовыми точками II-ого типа ограничивают движение только для одного типа носителей заряда (например, дырок). Для противоположных по знаку носителей заряда образуется потенциальный барьер. Характерным представителем наноструктур II-ого типа является гетеросистема Ge-КТ/Si [49]. В германиевых квантовых точках II-ого типа локализуются только дырки. Электроны располагаются на границе квантовой точки. Отметим, что упругие механические напряжения в гетеросистеме с квантовыми точками снижают ширину запрещенной зоны [50].

Фотоэлектрические преобразователи с промежуточной подзоной на наноструктурах I-ого типа, насколько нам известно, впервые реализованы в гетеросистеме InAs-КТ/GaAs в 2004 г. группой профессора Луке. Укажем, что понадобилось около семи лет для практического воплощения предложенной им совместно с Марти идеи фотоэлектрических преобразователей с промежуточной подзоной. Зонная диаграмма устройства показана на рисунке 1.7,а. Квантовые точки получали методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В фотоэлектрической структуре наблюдался прирост тока короткого замыкания, что связывалось авторами с расширением спектра поглощения солнечного излучения через промежуточную подзону. Этот вывод согласуется с измерениями спектра внешнего квантового выхода структуры, отражающего оптический отклик в диапазоне 1 – 1,4 эВ.

Схожие результаты на материалах с квантовыми точками были получены и другими научными группами. Хаббард (*Hubbard*) показал, что введение GaP позволяет компенсировать возникающие механические напряжения в пятислойной структуре InAs-КТ/GaAs [51].



а) I-тип



б) II-тип

Рисунок 1.7 – Зонные диаграммы фотопреобразователей с промежуточной энергетической подзоной

Окада (*Okada*) с сотрудниками использовали трехкомпонентный нанослой GaNAs для снижения механических напряжений в двадцатислойной фотоэлектрической структуре InAs-KT/GaAs [52]. К сожалению, выбранный деформационно-компенсирующий слой достаточно узкозонный по сравнению с GaAs, что практически обесценило преимущества фотопреобразователей с промежуточной подзоной.

Фотопреобразователи на гетероструктурах II-типа является предметом исследований недавнего времени (см. рисунок 1.7,б). По-видимому, первой работой, посвященной этому типу фотопреобразователей стала теоретическая статья [53], опубликованная в 2007 г. В этой работе рассмотрена фотоэлектрическая гетероструктура Ge-KT/Si. Показано, что двухфотонное поглощение в ряду квантовых точек преобладает над рекомбинационными процессами. Расчеты показали возможность достижения 25% эффективности преобразования солнечного излучения многослойной гетероструктурой Ge/Si.

Помимо гетероструктур Ge-KT/Si к системам второго типа относится GaSb-KT/GaAs. Используя эту наноструктуру удалось создать прототип фотоэлектрического преобразователя с промежуточной подзоной [54]. Фотопреобразователь выполнен по *p-i-n* архитектуре. Стоит отметить, что возможности применения системы Ge/Si в фотовольтаике далеко не исчерпаны. Так в 2013 г. профессор Ху (*Hu*) с сотрудниками рассчитали зонную структуру фотопреобразователей Ge-KT/Si (II-типа) с применением трехмерного метода конечных элементов [55]. В отличие от предыдущей работы, полученные в этой статье результаты показывают, что в условиях неконцентрированного солнечного излучения рассчитанный коэффициент полезного действия достигнет 44%.

1.1.6 Обоснование выбора модельных материалов

Фотопреобразователи на гетероструктурах I типа на основе InAs-KT/GaAs теоретически наиболее исследованы. Напомним, что идея фотоэлектрического преобразователя с промежуточной подзоной реализована именно для этой

гетеропары. В этой системы удалось усилить как туннельную так и температурную прыжковую проводимость, что позволило увеличить сбор носителей заряда и, как следствие, повысить величину генерируемого электрического тока [56].

Фотопреобразователи на гетероструктурах II типа на основе Ge-KT/Si имеют два важных преимущества по сравнению с фотопреобразователями I типа [57]. Во-первых, подзона расположена на 0,51 эВ выше края валентной зоны. Зона проводимости в области квантовых точек выступает над краем сопряженной зоны проводимости на 0,05 эВ. Это означает, что электроны могут свободно перемещаться внутри зоны проводимости по всей части *i*-слоя с квантовыми точками. Дырки под действием поля *p-n*-перехода также обладают высокой подвижностью, что увеличивает коэффициент разделения разнополярных зарядов. Во-вторых, зонная диаграмма фотопреобразователя Ge-KT/Si такова, что промежуточная подзона расположена практически оптимально для достижения максимальной эффективности преобразования.

Обнадеживающие результаты значительного числа экспериментальных работ (см. литературные ссылки этого параграфа) получены на подложках матричного материала с ориентацией (001). Поверхность полупроводника с такой кристаллографической ориентацией позволяет выращивать бездефектные когерентно-напряженные ансамбли квантовых точек как для системы InAs/GaAs, так и для Ge/Si. Поэтому остановимся только на подложечных материалах с кристаллографической ориентацией (001).

Таким образом, значительные успехи в разработке фотоэлектрических преобразователей с промежуточной подзоной достигнуты при использовании гетероструктур InAs-KT/GaAs (I тип) и Ge-KT/Si (II тип). Основными методами получения, как станет ясно из п. 1.2 являются молекулярно-лучевая эпитаксия и осаждение из металлоорганических соединений. Представленная диссертационная работа имеет целью разработку физико-технологических основ альтернативного метода получения фотоэлектрических наноструктур с промежуточной подзоной на основе выбранных модельных наноматериалов.

1.2 Методы получения фотоэлектрических материалов с промежуточной подзоной

1.2.1 Механизмы роста наноструктур

Существует три режима кристаллизации на подложке A материала B [58]:

- 1) механизм Франка ван дер Мерве (*Frank – van der Merwe mode*) - послойный двумерный рост слоя;
- 2) механизм Фольмера-Вебера (*Volmer – Weber mode*) – рост трехмерных островковых структур;
- 3) механизм Странского-Крастанова (*Stranski – Krastanov mode*) - вначале реализуется послойный рост; по достижению критической толщины смачивающего слоя наблюдается трехмерный островковый рост.

Рисунок 1.8 поясняет сущность механизмов роста наноструктур. В режиме Франка – ван дер Мерве по завершению первого монослоя начинает расти следующий слой. Механизм Фольмера-Вебера проявляется в образовании островков. Режим Странского-Крастанова объединяет оба описанных способа. На начальном этапе образуется смачивающий слой толщиной в несколько монослоев. Несоответствие параметров решеток материалов A и B вызывает механические напряжения в смачивающем слое. При толщинах больше критических становится энергетически выгодной трансформация слоя в островковую структуру.

Важнейшим фактором, определяющим конкретный механизм роста наноструктур, является несоответствие параметров решетки наращиваемого материала a_A и подложки a_B .

Количественно несоответствие выражается уравнением:

$$\varepsilon = \frac{|a_A - a_B|}{a_B}. \quad (1.54)$$

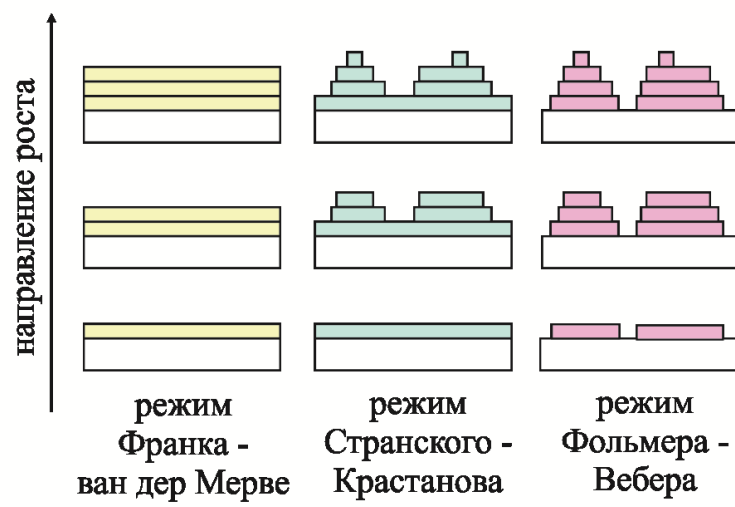


Рисунок 1.8 – Механизмы кристаллизации наноструктур

Несоответствие параметров кристаллических решеток A и B приводит к двум возможным сценариям наращивания нанослоев. Первый сценарий называют псевдоморфным ростом. Слой A кристаллизуется в решетке подложки B и является упругонапряженным. Напряженная решетка A сохраняет периодичность подложки в плоскости границы раздела. Перпендикулярно направлению роста решетка деформируется. Однако объем элементарной ячейки псевдоморфного слоя сохраняется. Второй сценарий (дислокационный рост) наблюдается при больших несоответствиях параметров решеток. Значительные упругие напряжения снимаются возникновением дислокаций.

Если параметр a_A меньше a_B , то несоответствие можно компенсировать вставкой дополнительной плоскости, состоящей из атомов A в растущий слой A . Внедренная дислокация несоответствия снижает упругие напряжения. Особенности псевдоморфного и дислокационного режимов гетероэпитаксиального роста детально исследованы Франком (*Frank*) и Ван дер Мерве (*Van der Merwe*) в 1949 г. [59]. Энергия напряженного псевдоморфного состояния зависит от объема пленки. Упругая энергия гетероструктуры с дислокациями определяется площадью слоя. Сказанное позволяет понять причину экспериментально наблюдаемого псевдоморфного роста при малых толщинах пленок. Увеличение толщины линейно повышает объем слоя, делая энергетически выгодным образование дислокаций. Теоретическая оценка критической толщины перехода от псевдоморфной к дислокационной гетероэпитаксии дана в [60].

Анализ вышеизложенного может привести к неправильным выводам о полезности механизма Странского-Крастанова. Действительно, этот режим мало пригоден для выращивания бездефектных полупроводниковых нанопленок, однако совершенно незаменим в процессах получения упорядоченных массивов квантовых точек [61]. Формирование островковых структур в режиме Странского – Крастанова наблюдается, если параметр решетки наращиваемого слоя a_A больше параметра решетки подложки a_B . Релаксация упругих напряжений в наноструктуре снимается трансформацией напряженной пленки в систему островков. Этот процесс является характерным примером самоорганизации.

Механизм Странского-Крастанова часто используется для выращивания многослойных квантово-размерных систем независимо от метода получения. Сходные процессы трансформации пленки в островки наблюдаются, как это будет показано ниже, в молекулярно-лучевой, газофазной, жидкофазной и ионно-лучевой кристаллизации.

1.2.2 Термодинамическое описание

Формирование квантовых точек в режиме Странского – Крастанова происходит в две стадии. Вначале образуется упругонапряженный смачивающий слой. По достижении некоторой критической толщины наблюдается рост островковых структур. Используя термодинамические представления, возможно описать переход от двумерного к трехмерному росту. В зависимости от параметров кристаллических решеток наращиваемого материала и подложки, а также их химического состава такой переход наблюдается при различных толщинах. Общая энергия системы описывается уравнением [62]:

$$\Delta E = \left[\gamma_s A_1 V^{2/3} - \gamma(\theta_{WL}) A_2 V^{2/3} \right] - \omega A_3 \varepsilon^2 V - \frac{1}{k} \left[\gamma \left(\theta_{WL} + \frac{kV}{h_0} \right) - \gamma(\theta_{WL}) \right], \quad (1.55)$$

где γ_s – плотность поверхностной энергии, V – объем квантовой точки, $\omega = Y(1 + \nu)/(1 - \nu)$ – константа упругости [63], зависящая от модуля Юнга Y и отношения Пуассона, ε – несоответствие параметров решеток, h_0 – толщина одного монослоя, A_1, A_2, A_3 – коэффициенты, учитывающие форму квантовых точек (подробнее о форме см. п. 1.2.4), k – поверхностная плотность квантовых точек (число точек на единице поверхности), $\gamma(\theta_{WL})$ и $\gamma \left(\theta_{WL} + \frac{kV}{h_0} \right)$ – поверхностная энергия смачивающего слоя с толщиной θ_{WL} и $\left(\theta_{WL} + \frac{kV}{h_0} \right)$

соответственно. Параметр $\left(\theta_{WL} + \frac{kV}{h_0}\right)$ является виртуальной величиной, характеризующей «квасислой» с объемом равным объему системы квантовых точек. Плотность поверхностной энергии может быть выражена через [64]:

$$\gamma(\theta) = \gamma_{substr}^{\infty} + \left(\gamma_{WL}^{\infty} - \gamma_{subst}^{\infty}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\theta}{\eta}\right)\right), \quad (1.56)$$

где γ_{substr}^{∞} и γ_{WL}^{∞} – плотность поверхностной энергии подложки и смачивающего слоя бесконечной толщины, η – параметр размерности, зависящий от взаимодействия между слоями.

Отметим, что в уравнении (1.56) первых два слагаемых отражают изменение энергии, обусловленное формированием квантовых точек. Третье слагаемое определяет изменение энергии в процессе роста смачивающего слоя. Если энергия $\Delta E > 0$, то продолжится рост пленки по механизму Франка-ван-дер Мерве. При отрицательном значении $\Delta E < 0$ наблюдается смена механизма роста и образуются квантовые точки. Условие $\Delta E = 0$ определяет условие перехода от слоевого к островковому типу роста. Взаимосвязь критической толщины смачивающего слоя θ_{WL}^* и критического объема V^* образующихся квантовых точек устанавливается выражением:

$$\gamma(\theta_{WL}^*) = \frac{\gamma_s A_1 V^{*2/3} - \omega A_3 \varepsilon^2 V^* - \frac{1}{k} \gamma_{WL}^{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{kV^*}{\eta h_0}\right)\right)}{A_2 V^{*2/3} - \frac{1}{k} \left(1 - \exp\left(-\frac{kV^*}{\eta h_0}\right)\right)}, \quad (1.57)$$

Учитывая (1.57) можно получить формулу для определения критической толщины смачивающего слоя:

$$\theta_{WL}^* = \eta \ln \frac{\left[\frac{1}{k} \left(1 - \exp\left(-\frac{kV^*}{\eta h_0}\right)\right) - A_2 V^{*2/3}\right] \left(\gamma_{substr}^{\infty} - \gamma_{WL}^{\infty}\right)}{\omega A_3 \varepsilon^2 V^* - \left(\gamma_s A_1 V^{*2/3} - \gamma_{WL}^{\infty} A_2 V^{*2/3}\right)}, \quad (1.58)$$

Из этого выражения видно, что высокая плотность поверхностной энергии подложки и малое рассогласование параметров решетки подложки и наращиваемого материала повышают критическую толщину смачивающего слоя.

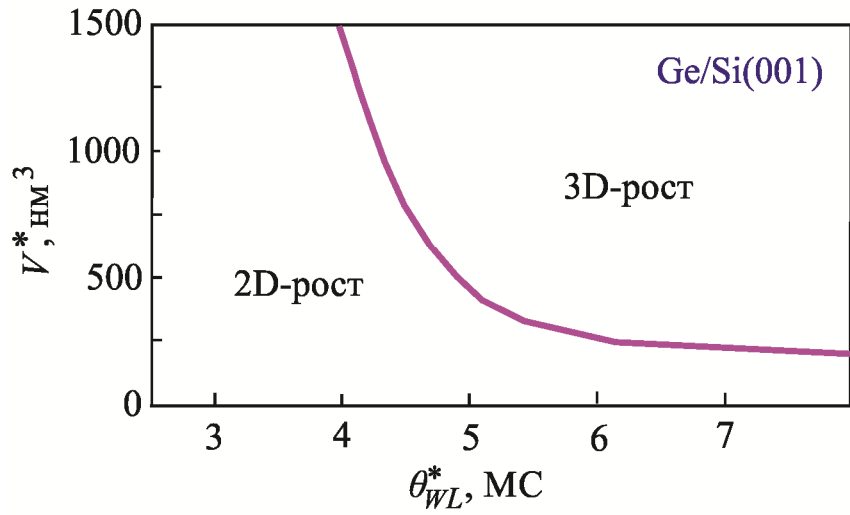
Для материалов с большим рассогласованием параметров решеток толщина смачивающего слоя уменьшается.

Выбранная для исследований пары материалов Ge/Si(001) и InAs/GaAs(001) относятся, как ранее отмечалось, к наиболее важным в фундаментальном и прикладном смыслах типам наногетероструктур. На рисунке 1.9 приведены рассчитанные диаграммы смены механизма роста в зависимости от толщины смачивающего слоя для этих гетеросистем [65]. Графики получены для квантовых точек *hut*-типа, имеющего пирамидальную форму. Угол наклона между основанием и гранями квантовой точки составлял $\alpha=11,3^\circ$. Коэффициенты A_1 , A_2 и A_3 задаются соотношениями:

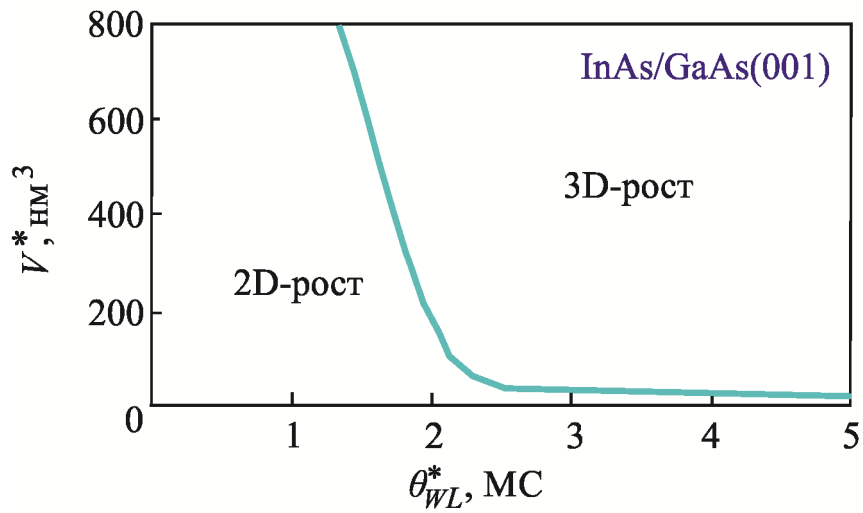
$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = \frac{A_2}{\cos \alpha}; \\ A_2 = \left(\frac{6}{\operatorname{tg} \alpha} \right)^{2/3}; \\ A_3 = 0,9922 \operatorname{tg} \alpha \end{array} \right. \quad (1.59)$$

Значения остальных коэффициентов для системы Ge/Si(001) выбирались равными: $\gamma_{WL}^\infty = 6,05$ эВ, $\gamma_{subst} = 8,71$ эВ, $\eta = 1$; для системы InAs/GaAs(001) – $\gamma_{WL}^\infty = 8,75$ эВ, $\gamma_{subst} = 13,75$ эВ, $\eta = 0,5$. Различие критических толщин смачивающего слоя обусловлено тем, что для системы InAs/GaAs несоответствие параметров решеток больше ($\varepsilon = 6,7\%$), чем для системы Ge/Si ($\varepsilon = 4,0\%$).

Минимальный объем квантовых точек германия V^* составляет 250 нм^3 . Квантовые точки InAs могут иметь существенно меньшие размеры с объемом до 30 нм^3 . Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с результатами молекулярно-лучевой эпитаксии квантовых точек. Экспериментально показано, что германий формирует на поверхности кремния смачивающий слой толщиной порядка 3,5 монослоев [66], в то время как толщина смачивающего слоя арсенида индия достигает 1,5 – 2 монослоя [67].



а) система Ge/Si(001)



б) система InAs/GaAs(001)

Рисунок 1.9 – Диаграммы смены режима роста «2D → 3D» [65]

1.2.3 Механическое рассмотрение

В соответствии с термодинамическими представлениями движущей силой трансформации пленки в островковую структуру является минимизация энергии системы, наблюдаемая при таком переходе (см. п. 1.2.2 и [68]). Термодинамический подход недостаточно полно описывает процесс трансформации пленки в островковую структуру. Часто требуется привлечение дополнительных представлений, например модель потенциального барьера Эльриха – Швобеля (*Ehrlich – Schwoebel*) для объяснения процесса зарождения квантовых точек [69]. Большинство термодинамических моделей базируется на нахождении равновесного состояния для внутренней и поверхностной энергии квантовых точек. Некоторые из них рассматривают межатомное взаимодействие в процессе роста, так называемый метод *ab initio* [70]. Другие используют макроскопический подход к описанию распределения упругих напряжений [71]. Предложены также упрощенные аналитические подходы к процессу трансформации пленки в островковые структуры. К последним, например, можно отнести подход Сазаки (*Sasaki*) [72], получившему систему аналитических уравнений для предсказания динамики изменения системы в режиме Странского – Крастанова. Однако, проведенные расчеты дают завышенное значение толщины смачивающего слоя и качественно предсказывают размеры квантовых точек.

Обсудим ключевые моменты устоявшейся релаксационной модели роста квантовых точек, являющейся альтернативой рассмотренному в предыдущем параграфе термодинамическому подходу. Предполагают, что упругие напряжения распределяются как в массиве квантовых точек, так и смачивающем слое [73]. Модель двумерная и использует координаты (x, y) в качестве аргументов поля упругих напряжений. Функция $\theta(x, y)$ определяет толщину выращенного слоя. Впервые идея распределения упругих напряжений внутри слоя и квантовой точки, предположительно, была выдвинута в работе [74]. Полагают также, что межатомное расстояние на вершине квантовой точки (θ_f) стремится к параметру решетки наращиваемого материала. На максимальной глубине распространения

упругого поля $(-\theta_f)$ межатомное расстояние равно параметру решетки подложки. Подложка имеет достаточно большую толщину, так что $\theta_s = \alpha\theta_f$, так что справедливо условие $0 \leq \alpha < 1$. Показано, что поле упругих напряжений в толще слоя описывается уравнением:

$$a(\theta) = A + \frac{B}{1 + C \exp\left[-\left(\frac{\theta}{\theta_f} + \theta_s\right) \ln D\right]}, \quad (1.60)$$

Константы A, B, C, D определяются из условий:

$$\begin{cases} a(-\theta_s) = a_s; \\ a(\theta_f) = a_f; \\ a(\theta) = a_f(1 + \chi), \text{ при } \theta \rightarrow \infty; \\ a(\theta) = a_s(1 - \chi), \text{ при } \theta \rightarrow -\infty. \end{cases} \quad (1.61)$$

Параметр χ должен удовлетворять условию $\chi > \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2}$, где $\varepsilon_0 = \frac{(a_s - a_f)}{a_f}$ – относительное несоответствие параметров кристаллических решеток подложки и наращиваемого материала.

Релаксационный механизм напряжений рассматривается в предположении непрерывной упругой среды [75]. Плотность упругой энергии в слое определяется как:

$$f_e = \left(\frac{\lambda}{2}\right) u_{ii}^2 + \mu u_{ij}^2, \quad (1.62)$$

здесь λ и μ – константы Ламэ (*Lame*), u_{ij} – тензор упругих деформаций, выраженный через компоненты вектора смещений u_i . Для тонкого слоя вектор u_i задается в виде:

$$u_{i(f)} = r'_{i(f)} - r_{i(f)} = (x\delta_f, y\delta_f, \theta(x, y)), \quad (1.63)$$

где $\delta_f = \frac{a(\theta)}{a_f} - 1$. Тогда плотность упругой энергии равна:

$$\begin{aligned} f_f = & 2(\lambda_f + u_f)(\delta_f^2 + \delta_f^3 + 0,25\delta_f^4) + \\ & (\lambda_f + u_f)(\delta_f + 0,5\delta_f^2)\phi^2 + 0,125(\lambda_f + 2u_f)\phi^4, \end{aligned} \quad (1.64)$$

Здесь использован параметр $\phi = \sqrt{\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2}$, введенный в обращение Будиманом и Рудой (*Budiman, Ruda*) [76], который, как станет ясно из нижеизложенного текста, характеризует границу перехода от двумерного (пленка) к трехмерному (квантовая точка) росту.

Вектор смещения записывается как:

$$u_{i(s)} = r'_{i(s)} - r_{i(s)} = (x\delta_s, y\delta_s, k), \quad (1.65)$$

где $\delta_s = \frac{a(\theta)}{a_s} - 1$, k – константа. Плотность упругой энергии подложки равна:

$$f_f = 2(\lambda_s + u_s)(\delta_s^2 + \delta_s^3 + 0,25\delta_s^4), \quad (1.66)$$

Суммарная упругая энергия системы записывается в виде:

$$f_{общ} = \gamma(1 + 0,5\phi^2) + \int_0^{\theta_f} f_f d\theta + \int_{-\theta_s}^0 f_s d\theta, \quad (1.67)$$

Кроме того, для подложки и наращиваемой пленки устанавливаются компоненты тензора напряжений:

$$\sigma_{xx(s)} = \sigma_{yy(s)} = (\mu_s + \lambda_s)(2\delta_s + \delta_s^2), \quad (1.68)$$

для пленки:

$$\sigma_{xx(f)} = \sigma_{yy(f)} = (\mu_f + \lambda_f)(2\delta_f + \delta_f^2) + 0,5\lambda_f\phi^2 + \mu_f\theta_y^2, \quad (1.69)$$

Параметр толщины пленки на подложке θ для согласования с экспериментальными исследования принято выражать в единицах монослоев (n). Введенный ранее параметр $\phi(n)$ характеризует точку перехода от двумерного роста к трехмерному при $\phi(n)=0$. На рисунке 1.10 приведена диаграмма $\phi(n)$ применительно к системе Ge/Si(001) [77]. В точке минимума энергии при $\phi(n)=0$ толщина квазислоя достигает $d=4$ монослоя и наблюдается эволюционная перестройка пленки в упругонапряженной системе Ge(пленка)/Si(подложка). Эти результаты согласуются с экспериментальными исследованиями, например [78].

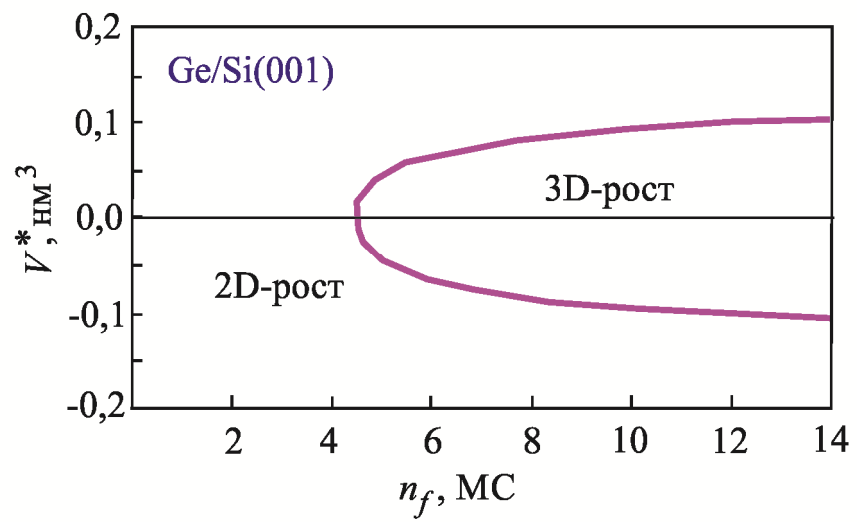


Рисунок 1.10 – Граница перехода от двумерного роста (пленка) к трехмерному росту (квантовые точки) для Ge-QD/Si [77]

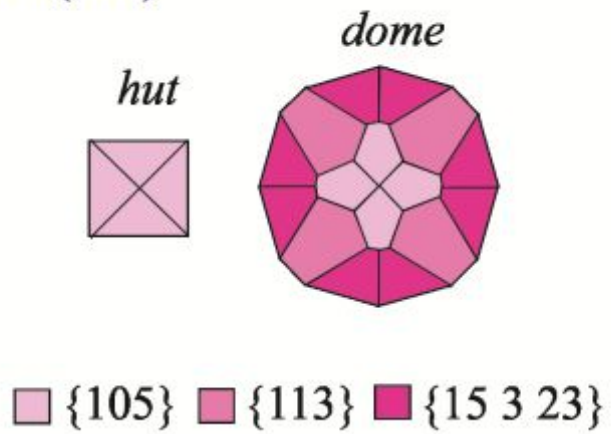
1.2.4 Морфология наноструктур

Механизм Странского-Крастанова проявляется в эволюционной трансформации пленки в систему квантовых точек. Термодинамическое и механическое описание такого перехода рассмотрены в п. 1.2.2 и 1.2.3. Ниже представим некоторые известные экспериментальные данные о форме квантовых точек в гетеросистемах Ge/Si и InAs/GaAs. Идеальным вариантом для создания устройств с размерным квантованием являются квантовые точки кубической формы. Однако по причинам термодинамического характера объекты такой формы не образуются. В процессе увеличения квазислоя наблюдается переход от пленки через квантовые точки *hut*-типа к *dome*-типа.

Впервые бимодальное сосуществование квантовые точек теоретически предсказано Дарукой (*Daruka*). Основываясь на минимизации объемной и поверхностной энергии показано, что в состоянии термодинамического равновесия при достижении определенного объема квантовой точки возможен переход от *hut*- к *dome*-структурам [79].

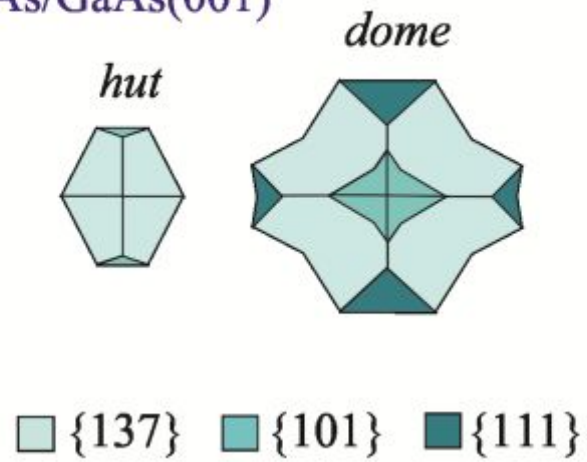
На рисунке 1.11 представлены изображения квантовых точек указанных типов [80]. Видно, что квантовые точки *hut*-типа различаются для пар Ge/Si и InAs/GaAs. Простейшую форму имеют квантовые точки Ge/Si с огранкой {105}. Квантовые точки *hut*-типа InAs/GaAs содержат помимо четырех основных граней, аналогичных Ge/Si, еще две дополнительные грани {137}. Видно, что в однокомпонентных и двухкомпонентных системах формируются различные по огранке примитивные квантовые точки *hut*-типа. Еще большее различие проявляется для квантовых точек *dome*-типа. *Dome*-квантовые точки Ge/Si(001) образованы 16 гранями, из которых 4 грани *hut* {105}, 4 грани {113} и 8 граней, образованных зеркально симметричными гранями. {15 3 23}. Огранка *dome*-квантовых точек InAs/GaAs(001) образована менее высоко индексными плоскостями. Четыре грани {137} и 12 граней с ориентацией {101} и {111}.

Ge/Si(001)



а)

InAs/GaAs(001)



б)

Рисунок 1.11 – Огранка nanoостровков (вид сверху): а) Ge/Si, б) InAs/GaAs [80]

1.2.5 Классификация родственных ростовых методов

Наноструктуры приборного назначения состоят как минимум из двух материалов. Гетеропереход может быть образован нанообъектами различной размерности. Необходимость контроля химического состава и размеров наноструктуры требует использования прецизионных технологических методов. Выращивание полупроводниковых наноструктур $A^{IV}B^{IV}$ и $A^{III}B^V$ осуществляется физическими и химическими разновидностями эпитаксии. К физическим методам эпитаксии относятся: молекулярно-лучевая эпитаксия [81], рассматриваемый метод ионно-лучевой кристаллизации [82], жидкофазная эпитаксия [83], импульсное лазерное осаждение [84]. Химическая ветвь эпитаксиальных методов состоит из эпитаксии из газовой фазы [85] и осаждения из металло-органических соединений [86].

Наибольшее распространение получили молекулярно-лучевая (МЛЭ) и газофазная (ГФЭ) эпитаксии. Определенными конкурентными преимуществами, обладают жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) и ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК). Далее остановимся на принципиальных особенностях обозначенных четырех технологических методов выращивания наноструктур.

Процесс молекулярно-лучевой эпитаксии проводится в высоковакуумной камере, откачиваемой геттерными насосами в комбинации с криогенными ловушками. Давление в камере достигает $10^{-8} - 10^{-11}$ торр. Ростовый материал испаряется из эффузионных ячеек Кнудсена. Для управления составом растущей структуры используют несколько ячеек. На выходе ячеек формируются узкие направленные пучки, доставляющие компоненты на нагретую подложку. Атомы пучка физически абсорбируются на подложке и диффундируют по поверхности растущего слоя. Процесс завершается химической адсорбцией с образованием структур с ближним (нанообъекты – квантовые точки, нити, ямы) или дальним (толстые эпитаксиальные слои) порядком.

Задача контроля стехиометрии растущей структуры достаточно сложна. Впрочем, наличие сверхвысокого вакуума позволяет использовать электронные и

ионные зонды для оперативного получения информации о морфологии и химическом составе растущей поверхности. Установка молекулярно-лучевой эпитаксии часто оснащается ионным масс-спектрометром, оже-электронным спектрометром, дифрактометром низкоэнергетических электронов, спектрометрами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэмиссии, дифрактометром отраженных быстрых электронов.

Детектирование отраженных быстрых электронов позволяет послойно отслеживать этапы роста эпитаксиальной пленки [87]. Анализ дифрактограмм отраженных электронов допускает контроль зарождения, формирования и эволюции самоорганизующихся квантовых точек [88].

Насколько нам известно, первой работой в которой целенаправленно исследовалось получение квантовых точек методом молекулярно-лучевой эпитаксии является статья [89]. Обстоятельный обзор, посвященный получению и свойству квантовых точек InAs/GaAs методом молекулярно-лучевой кристаллизации применительно к нульмерным гетероструктурам лазерного назначения можно найти в [90]. Гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками впервые были получены молекулярно-лучевой эпитаксией в работе [91]. Обзор условий получения и свойства таких наноструктур описаны в [92]. Таким образом, к настоящему времени убедительно продемонстрировано состоятельность метода молекулярно-лучевой эпитаксии для выращивания многослойных полупроводниковых гетероструктур с квантовыми точками.

Газофазная эпитаксия проводится в газовой среде. Подложки нагреваются до температуры, активизирующей химические процессы разложения прекурсоров. Водород (H_2), азот (N_2), кислород (O_2) являются типичными транспортными газами. Прекурсорами выступают силан (SiH_4), герман (GeH_4), арсин (AsH_3), фосфин (PH_3). К металлоорганическим прекурсорами относятся триметил галлия ($Ga(CH_3)_3$), триметил индия ($In(CH_3)_3$), триэтил галлия ($Ga(C_2H_5)_3$) и менее токсичные трибутил арсин ($(CH_3)_3CAsH_2$) и трибутил фосфин ($(CH_3)_3CPH_2$). В зависимости от требуемого компонентного состава выращиваемой структуры используются и другие прекурсоры. Рост структуры осуществляется при

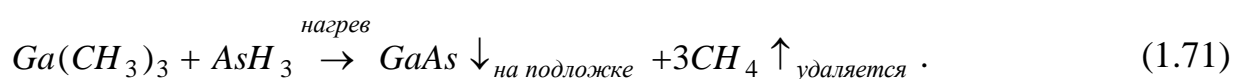
каталитическом пиролизе компонентов газовой смеси на нагретой подложке или вблизи нее. Неучаствующие в росте атомы водорода, углерода удаляются из реактора, нейтрализуются и выводятся в скруббер.

Качество и состав растущей структуры определяются температурой подложки и скоростью газовых потоков. Простейшая химическая реакция, отражающая механизм газофазной эпитаксии кремния, записывается в виде:



Результатом реакции является эпитаксиальный слой кремния, газообразный водород выводится из камеры установки. Другое преимущество газофазной эпитаксии состоит в прецизионном легировании эпитаксиальных слоев кремния. Газы фосфин и арсин вводятся в камеру. При их разложении кремниевый слой легируется, приобретая электронную или дырочную проводимость.

Полупроводниковые слои $A^{III}B^V$ выращиваются газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений. Например, процесс получения нанослоя GaAs описывается реакцией:



Первые сообщения о получении методом газофазной эпитаксии гетероструктур Ge/Si и InAs/GaAs с квантовыми точками появились в середине 90-х годов прошлого века [93]. Морфология и оптические свойства полученных структур практически не уступают по качеству с гетероструктурами, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии [94].

Полупроводниковые эпитаксиальные слои и квантово-размерные наноструктуры могут быть получены жидкофазной эпитаксией. Этот метод продемонстрировал высокую эффективность для выращивания лазерных диодных структур GaAs. Металлы III группы (Ga, In) используются в качестве растворителей мышьяка (As). При охлаждении раствора на подложке происходит кристаллизация пленки GaAs. Перемещение нагревателя и жидкой зоны обеспечивает рост слоя вдоль всей поверхности подложки. Приготовление

жидких расплавов, содержащих легирующие примеси, позволяет выращивать слои требуемого состава и электрической проводимости.

Методом жидкофазной эпитаксии впервые удалось сформировать зарощенные массивы квантовых точек в гетеросистеме $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ в работе [95]. При температуре жидкой зоны 580°C на подложках $\text{InAs}(100)$ удалось получить массив квантовых точек, имеющих состав $x = 0,2 - 0,3$. Низкотемпературные фотолюминесцентные исследования выявили пики при 289 и 316 мэВ, соответствующие переходам в гетероструктурах с квантовыми точками II типа. Методом жидкофазной кристаллизации также удалось вырастить гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками [96].

В методе ионно-лучевой кристаллизации рост слоя (наноструктуры) производится из ростового потока, сформированного распылением материала мишени пучком ионов инертных газов. В методе используются пучки ионов инертных газов с энергией 100-1000 эВ. При энергиях выше 1 кэВ ионы проникают в мишень на большую глубину. Коэффициент распыления материала зависит от массы и энергии бомбардирующих ионов, а также химического состава и морфологии поверхности мишени.

Исходя из описанного можно сказать, что для выращивания квантово-размерных гетероструктур чаще всего используется молекулярно-лучевая эпитаксия в режиме Странского-Крастанова, реже применяют газофазную эпитаксию. При всех несомненных достоинствах этих методов выращивания, они обладают рядом недостатков, приведенных в таблице 1.1. Сложное технологическое оборудование и низкая производительность тормозят применение метода молекулярно-пучковой эпитаксии при массовом производстве. В методах газофазной эпитаксии отсутствует возможность непосредственного контроля процесса осаждения нанослоев, кроме того в этом методе используется химически активная атмосфера, что создает определенные проблемы экологического характера. Подробнее особенности рассматриваемого технологического метода ионно-лучевой кристаллизации изложены ниже.

Таблица 1.1 Сравнение методов получения квантоворазмерных гетероструктур

№ п.п	Способ	Преимущества	Недостатки
1	Молекулярно-лучевая эпитаксия	Позволяет выращивать наногетероструктуры заданного состава с гладкими гетерограницами	Высокая стоимость оборудования; низкие скорости роста
2	Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений	Позволяет создавать высококачественные оптоэлектронные приборы	Сложное технологическое оборудование. Требуется точное задание скорости газового потока; высокая температура подложки; большой расход рабочего газа; токсичные источники материалов
3	Жидкофазная эпитаксия	Простое аппаратное оформление, отсутствие токсичных реагентов; возможность регулирования в определенных пределах стехиометрический состав	Неизбежное присутствие компонентов растворителя; большой расход материалов
4	Ионно-лучевая кристаллизация	Простое аппаратное оформление; возможность проведения ионной очистки и осаждения в едином технологическом цикле	Низкие скорости роста; необходимость оптимизации параметров ростовой системы

1.3 Ионно-лучевая кристаллизация

1.3.1 Теория распыления одно- и многокомпонентных мишеней

Процесс ионно-лучевой кристаллизации, использующий бомбардировку мишеней ионами малой энергии условно разделим на три этапа. Ускоренные ионы бомбардируют мишень и выбивают атомы. Направленный массопоток достигает подложки и конденсируется на поверхности. Диффузия и механизм Странского-Крастанова завершают кристаллизацию квантово-размерных объектов. В общем случае бомбардировка ионами может сопровождаться разнообразными эффектами. Низкоэнергетичные ионы ($E < 10$ эВ) оседают на поверхности мишени, возбуждая фононы (нагревают мишень). Высокоэнергетичные ионы ($E > 10$ кэВ) внедряются в приповерхностные слои мишени и разрушают ее кристаллическую структуру. Сверхускоренные ионы нашли применение в ионной имплантации с целью легирования примесями. Внутри указанного энергетического диапазона возможно два механизма преобразования энергии. Часть энергии пучка переходит в тепловые колебания решетки. Остаток расходуется на трансформацию кристаллической решетки. Поглощение энергии происходит в нескольких приповерхностных слоях. Наблюдается эффективная передача импульса пучка некоторой локальной области мишени. Атомы под действием ионов покидают кристаллическую решетку. Энергия выбитых атомов составляет порядка 10-50 эВ. Эта величина примерно на два порядка превышает энергию сублимации. Созданный пучок состоит на 95% из атомов. В незначительных долях присутствуют молекулы и кластеры. При энергиях больше нескольких кэВ доминирует кластерное распыление.

Рассмотрим сложившиеся теоретические подходы, позволяющие количественно оценить коэффициенты распыления однокомпонентных мишеней. При нормальном падении коэффициент распыления определяется формулой Зигмунда (*Sigmund*) [97]:

$$Y = \frac{CQ}{U_0} \frac{\alpha S_n(E)}{1 + A s_e(\varepsilon)} \left(1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{1/2} \right)^{2,8}, \quad (1.72)$$

где $S_n(E)$ – сечение взаимодействия ионов с ядрами мишени, U_0 – энергия связи, приходящаяся на один атом, E и E_{th} – энергия ионов и пороговая энергия, A – безразмерный коэффициент. Расчеты показывают, что U_0 – примерно равна удельной энергии сублимации. Коэффициент C принимается равным $0,042 \text{ A}^{-2}$.

Значение $S_n(E)$ можно оценить из выражения [98]:

$$S_n(E) = Z_1 Z_2 \frac{e^2}{\varepsilon_0} a_{12} \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\varepsilon), \quad (1.73)$$

здесь Z_1, Z_2 – порядковые номера падающих ионов и выбитых атомов мишени, M_1, M_2 – их атомные массы, e – заряд электрона, ε_0 – электрическая постоянная.

Параметр a_{12} зависит от порядковых номеров Z_1, Z_2 и выражается через радиус Бора $a_0 = 0,529 \text{ A}$:

$$a_{12} = \left(\frac{9\pi^2}{128} \right)^{1/3} \frac{a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}}. \quad (1.74)$$

Согласно теории Линдхарда-Шарфа-Шиотта (*Lindhart, Sharff, Schiott*) [99]:

$$\varepsilon = \frac{0,0326}{Z_1 Z_2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2}, \quad (1.75)$$

удельная мощность торможения ионов:

$$s_n(\varepsilon) = \frac{3,441 \varepsilon^{1/2} \ln(\varepsilon + 2,718)}{1 + 6,355 \varepsilon^{1/2} + \varepsilon \left(6,882 \varepsilon^{1/2} - 1,708 \right)}. \quad (1.76)$$

Измеряя энергию E в электрон-вольтах, получим:

$$S_n(E) = \frac{84,78 Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\varepsilon). \quad (1.77)$$

Входящий в формулу (1.72) параметр E_{th} аналитически оценен в [100]:

$$E_{th} = \left[1,9 + 3,8 \frac{M_1}{M_2} + 3,8 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1,24} \right] U_0. \quad (1.78)$$

При использовании аргоновых пучков Мацунами (*Matsunami*) и Ямамура (*Yamamura*) показали, что коэффициент Q вполне адекватно представляется равенством [101]:

$$Q = \left[g^3 \exp\left(-\frac{(M_2 - b)^2}{2c^2}\right) + h^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{(M_2 - d)^2}{f^2}\right) \right) \right] r^3, \quad (1.79)$$

где используются коэффициенты: $g=0,274$ нм, $h=0,281$ нм, $b=15,483$ а.е.м., $c=19,83$ а.е.м., $d=16$ а.е.м., $f=50$ а.е.м. Здесь 1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг – атомная единица массы. Межатомное расстояние r зависит от плотности вещества ρ , числа Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹:

$$r = \left(\frac{M_2}{1000 \rho N} \right)^{1/3}. \quad (1.80)$$

Полученные выражения позволяют теоретически оценить коэффициент распыления атомов однокомпонентной мишени ионами аргона. Однако следует отметить, что коэффициент распыления Y зависит от кристаллической структуры, шероховатости поверхности мишени, а также типа, энергии и направления падения пучка.

Перейдем к описанию развития теории Зигмунда, применительно к распылению многокомпонентных мишеней. Интуитивно представляется, что удельная мощность торможения ионов в двухкомпонентных материалах является линейной комбинацией этих величин каждого компонента в отдельности. Это предположение высказывалось еще основателем теории распыления Зигмундом. Подобными предположениями пользовался и Мацунами. Он ввел понятие эффективного рассеивающего атома с усредненным атомным номером:

$$Z = X_A Z_{2A} + X_B Z_{2B}, \quad (1.81)$$

где X_A и X_B – доли компонентов A и B .

Для расчета коэффициента распыления двухкомпонентной мишени Y_{AB} необходимо воспользоваться (1.72). Количественные значения параметров $S_n(E)$, E_{th} и Q находят из (1.78)-(1.80).

Коэффициент Qr^3 двухкомпонентного полупроводника равен:

$$Qr^3 = X_A(Q_{2A}r_{2A}^3) + X_B(Q_{2B}r_{2B}^3). \quad (1.82)$$

В процессе распыления может изменяться компонентный состав верхнего слоя мишени X_A^S и X_B^S . Если распыление производится медленно и практически равновесно, то сегрегационные эффекты незначительны. Согласно выводам работы [102] выполняется условие:

$$\frac{X_A^S}{X_B^S} = \frac{X_A Y_B^S}{X_B Y_A^S}. \quad (1.83)$$

Коэффициенты распыления Y_A^S и Y_B^S частично стравленной мишени связаны равенством [103]:

$$\frac{Y_A^S}{Y_B^S} = \left(\frac{M_{2B}}{M_{2A}} \right)^{2m} \left(\frac{U_B^S}{U_A^S} \right)^{1-2m}, \quad (1.84)$$

где показатель степени $0 < m < 0,2$, U_A^S и U_B^S – энергии, необходимые для удаления атомов A и B из двухкомпонентной мишени.

Помимо описанной модели существуют несколько иных подходов к оценке коэффициента распыления многокомпонентных мишеней. Впрочем, Малербе (*Mahlerbe*) и Вандерберг (*Vanderberg*) в работе [104] проанализировали экспериментальные результаты распыления двухкомпонентных полупроводниковых соединений и установили корректность выражения (1.84). Для арсенида галлия $m=0,145$ и фактор изменения состава мишени K при первоначальном распылении приближенно равен:

$$K = \left(\frac{X_B^S}{X_A^S} \right) \left(\frac{X_B}{X_A} \right)^{-1} = 0,82. \quad (1.85)$$

Келли (*Kelly*) применил теорию парных связей в предположении нулевой теплоты смешения двухкомпонентного твердого раствора:

$$U_A^S = X_A^S U_A + 0,5 X_B^S (U_A + U_B), \quad (1.86)$$

$$U_B^S = X_B^S U_B + 0,5 X_A^S (U_A + U_B), \quad (1.87)$$

здесь U_A и U_B – энергии удаления атомов A и B из однокомпонентных полупроводников. Последние два выражения справедливы, если толщина стравливания поверхности мишени больше одного монослоя. Отметим, что значительная сегрегация вещества может нарушать равномерность распределения компонентов приповерхностного слоя. Энергии U_A^S и U_B^S незначительно отличаются от U_A и U_B . Состав распыленного ростового вещества становится неконтролируемым. Применение выражений (1.85) – (1.87) становится некорректным.

Положив в уравнении (1.84) коэффициент $m = 0$, получим уравнение Андерса – Урбассека (*Anders, Urbassek*) [105]:

$$\frac{X_A^S}{X_B^S} = \frac{X_A U_A^S}{X_B U_B^S}. \quad (1.88)$$

Комбинируя полученные выше уравнения и подставляя очевидные условия $X_A + X_B = 1$, $X_A^S + X_B^S = 1$, получим:

$$X_A^S = \frac{[p^2 + (1 - p^2)X_A]^{0,5} - p}{1 - p}, \quad (1.89)$$

где $p = U_B / U_A$.

Показано, что даже при очень малых значениях U_A параметр U_A^S остается больше 0,5. Скорость эмиссии атомов с измененной поверхности многокомпонентной подложки AB в основном зависит от состава мишени X_A и X_B , а также энергий связей U_A и U_B . Коэффициент распыления Y для однокомпонентных и многокомпонентных соединений при энергиях меньше 1 кэВ не превышает 10 атом/ион.

1.3.2 Угловая зависимость коэффициента распыления

Коэффициент распыления при углах падения ионного пучка, отличного от нормального изменяется весьма сложным образом. Условимся отсчитывать угол β от нормали к поверхности. При углах близких к нормали коэффициент распыления изменяется незначительно. В диапазоне $60 - 80^\circ$ достигает максимума, затем стремительно уменьшается. Известен эмпирический косинусоидальный закон, описывающий характер угловой зависимости коэффициента распыления [106]:

$$Y(\beta) = Y(0) \cos^{-f} \beta, \quad (1.90)$$

где $Y(0)$ – коэффициент распыления материала при нормальном падении ионного пучка, f – показатель степени, определяемый экспериментально.

Ямамура (*Yamaturo*) модифицировал уравнение (1.90) и получил более корректное выражение [107]:

$$Y(\beta) = Y(0) \cos^{-g} \beta \exp[-B(\cos^{-1} \beta - 1)], \quad (1.90)$$

здесь B и g – подгоночные эмпирические параметры, связанные отношением:

$$\beta_{\max} = \arccos \cos\left(\frac{B}{g}\right), \quad (1.91)$$

где β_{\max} – угол падения ионного пучка при котором наблюдается максимальное значение коэффициента распыления материала.

1.3.3 Методики измерения коэффициентов распыления

Корректное измерение коэффициента распыления является сложной метрологической задачей. В предельном случае должен выполняться ряд требований, предъявляемых к параметрам ионного пучка, состоянию поверхности мишени и вакуумным условиям в ростовой камере. Сформулируем эти требования прежде описания существующих измерительных методик.

Первое требование определяет свойства ионного пучка. Энергия ионного пучка должна строго контролироваться. Дисперсия энергии ионов в пучке должна быть незначительной. Угловая расходимость пучка должна минимизироваться. Особенно это касается измерений коэффициента распыления при скользящих углах падения пучка. Ток пучка также должен быть измерен с высокой степенью точности. Измерение тока пучка позволяет контролировать общий поток ионов, взаимодействующих с поверхностью мишени.

Второе требование касается состояния мишени. Мишень не должна быть загрязнена примесями. В особенности это касается примесных атомов с сильно отличающимися атомарными массами. Мишень должна быть максимально плоской. Поверхность мишени должна иметь атомарно-гладкую поверхность. Время воздействия пучка должно быть незначительным. Это обусловлено тем, что длительный процесс распыления изменяет рельеф поверхности мишени и, соответственно, влияет на величину измеряемого коэффициента распыления. При высоких энергиях пучка возможна имплантация ионов в состав мишени, что приведет к изменению процесса распыления. Большие плотности тока пучка или иными словами значительные плотности потока бомбардирующих частиц приводят к сильной деградации мишени и не корректным результатам измерений коэффициента распыления.

Третье требование затрагивает чистоту процесса. В ростовой камере должен поддерживаться высокий вакуум. В особенности это важно для мишеней подверженных значительному окислению, сопровождающемуся образованием тонких пленок оксидов. Кроме того, образование карбидов также значительно изменяет результаты измерений коэффициентов распыления.

Сформулированные требования, к сожалению, далеко не всегда выдерживались при проведении экспериментов по измерению коэффициентов распыления твердых тел. Этим обусловлен значительный разброс имеющихся экспериментальных данных. Подробнее этот вопрос будет обсужден в п 1.3.5 при анализе значений коэффициентов распыления выбранных нами модельных

материалов: кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия. Ниже представим описание методик измерения коэффициентов распыления.

Первоначально для измерения Y использовалась методика сравнения массы мишени до и после распыления. Эта методика широко апробирована при измерении коэффициентов распыления элементарных или однокомпонентных мишеней. Коэффициент распыления определяется из простого соотношения:

$$Y = \frac{\Delta m}{A_m N_u} N_A, \quad (1.92)$$

где Δm – изменение массы мишени, A_m – атомарная масса мишени, N_u – число ионов, попавших на мишень, N_A – число Авогадро. Приведенное выражение справедливо, если имплантация ионов в мишень крайне мала. Иными словами, если используются ионы не высоких энергий [108]. Этот метод помимо возможного внедрения ионов в мишень имеет некоторые метрологические недостатки. Необходимо использовать очень точные весы. Во время переноса мишени из вакуумной камеры для измерений поверхность адсорбирует влагу и в зависимости от материала может покрываться оксидной пленкой. Это увеличивает массу мишени и непредсказуемо занижает значения измеряемых коэффициентов распыления. Другой разновидностью описанной методики является более совершенный способ, использующий кварцевый измеритель массы. Измеритель закрепляют на мишени. Сокращение толщины распыляемого материала сопровождается уменьшением массы, что приводит к сдвигу частоты колебаний кварцевого детектора [109]. Калибруя изменение частоты по уменьшению массы можно точно определить значение числителя (1.92).

Другой способ оценки коэффициента распыления заключается в измерении толщины нанесенной (удаленной) пленки. Толщина пленки измеряется различными аналитическими средствами: обратное резерфордское рассеяние, электронная микроскопия, рентгеновские методы [110]. Уменьшение толщины проводящих пленок (чаще всего металлических) вызывает изменение электрического сопротивления, что также позволяет определить массу распыленного вещества и, следовательно, найти коэффициент распыления [111].

Описанные методики используются применительно к мишени. Собирая материал на подложке или специально объекте можно также определить коэффициент распыления материала. Измерение массы нанесенного слоя проводят на предварительно маскированном участке с помощью обозначенных ранее аналитических методов. Возможные погрешности этого метода состоят в потере материала при большом расхождении распыленного потока. Возможно отражение распыленных атомов от поверхности подложки. При больших энергиях распыления эффективно для измерения изменения массы применять нейтронные методы исследования [112]. Описанные методики применяются для определения коэффициентов распыления различных монокристаллических, поликристаллических и аморфных материалов.

1.3.4 Варианты реализации метода ионного распыления

Распыление материалов ионами технически можно организовать различными способами. Опишем некоторые наиболее часто используемые в тонкопленочной технологии вариации этого метода.

Катодный разряд в режиме постоянного напряжения наиболее простой способ реализации ионного распыления [113]. Катод и анод выполнены в виде пластин, помещенных в вакуумную камеру. Внутри камеры вводится инертный газ, находящийся под низким давлением. При согласованном подборе давления и напряжения на электродах создаются условия для протекания тлеющего разряда. Напряжение внутри области разряда имеет сложный вид. На большей части области напряжение немного выше напряжения на аноде. Вблизи катода образуется темная зона с большой напряженностью электрического поля. Ионы плазмы ускоряются этим полем и попадают на катод. Ускоренные ионы распыляют поверхность катода. Поэтому исторически распыление этого типа получило название катодного распыления. Помимо распыления атомов катода наблюдается образование вторичных электронов. Ускоренные электрическим полем вторичные электроны ионизируют атомы инертного газа, поддерживая

разряд. Применение этого метода в настоящее время лимитировано плохой управляемостью процесса и сильной эрозией катода. Метод катодного распыления не применим для распыления плохо проводящих материалов.

Высокочастотное распыление по исполнению технологической оснастки похоже на катодное распыление [114]. Основное отличие заключается в приложении к электродам не постоянного, а переменного напряжения высокой частоты. Общепринято использовать возбуждение частотой 13,56 МГц. Экспериментально подтверждена возможность ионного распыления в диапазоне частот от 60 Гц до 80 МГц. Механизм высокочастотного распыления отличается от катодного варианта. Электроды периодически перезаряжаются за время полного цикла. Мишень бомбардируется за первую половину цикла электронами, за вторую – ионами. Причина образования устойчивого распыления заключается в различии масс электронов и ионов. Высокоподвижные легкие электроны успевают пройти межэлектродное расстояние за один полупериод перезарядки. Массивные ионы за это время пролетают только часть межэлектродного пути и создают положительно заряженное облако с градиентом потенциала. Взвешенные ионы ускоряются электрическим полем и бомбардируют мишень, вызывая распыление материала. Преимущество высокочастотного распыления перед катодным состоит в возможности распыления плохо проводящих и диэлектрических подложек. Метод высокочастотного распыления не лишен недостатков распыления при постоянном напряжении.

Магнетронное распыление использует скрещенные электрические и магнитные поля [115]. Линии магнитного поля располагаются вблизи плоскости катода. Вторичные электроны, эмитированные катодом при ионной бомбардировке, подвергаются воздействию электрического и магнитного полей. Электрическое поле увлекает электроны к аноду. Магнитное поле действует перпендикулярно плоскости движения. Совокупное действие полей заставляет двигаться электроны по замкнутой траектории вблизи мишени. Создаются условия для самоподдерживаемой ионизации. Газоразрядная плазма образуется при более низком давлении, что позволяет улучшить чистоту получаемых слоев.

Однако скорости распыления, характерные для этого метода слишком высоки (несколько десятков нанометров в секунду), что не допускает возможности выращивания нанослоев.

Описанные разновидности ионного распыления используют инертный газ низкого давления в качестве рабочей среды. Скорости нанесения достаточно высоки, уровень фоновых примесей значителен, контролируемое нанесение сверхтонких слоев проблематично. Единственной возможностью выращивания качественных эпитаксиальных слоев и наноструктур методом ионного распыления является совмещение современных высоковакуумных систем с внешними ионными источниками. Другими словами для распыления необходимо использовать именно ионные пучки, созданные за пределами ростовой камеры. Остановимся на основных особенностях этого варианта ионного распыления.

Ионный пучок заданной плотности тока и энергией ионов формируется во внешнем плазменном источнике, оснащенный системой экстракции [116]. Плазменный источник и экстрактор образуют ионную пушку. Генерация плазмы может осуществляться различными способами. Источники плазмы могут быть выполнены с использованием горячего катода, холодного катода, высокочастотного разряда. Экстракторы содержат от одной до шести сеток [117]. Образование плазмы и ее поддержание осуществляется в плазменном блоке. Управление параметрами плазмы производится электронной системой. Извлечение плазмы осуществляется подачей напряжения на управляющую сетку экстрактора. Средняя сетка препятствует движению электронов. Третья сетка задает энергию ионного пучка. Этот способ ионного распыления допускает сопряжение с высоковакуумной системой и позволяет получать пучки заданной плотности тока, энергии и диаметра. Особенности устройства и необходимые калибровочные данные используемых нами ионных источников рассмотрены во второй главе диссертационной работы.

1.4.7 Литературные данные о коэффициентах распыления модельных материалов

Ростовой массопоток в методе ионно-лучевой кристаллизации формируется распылением поверхности мишени ускоренными ионами инертного газа. Многочисленные эксперименты указывают на предпочтительное использование ионных пучков по сравнению с атомарными потоками. Ионные пучки легче создать и удобнее управлять их геометрическими и энергетическими характеристиками. Использование ионных пучков инертных газов позволяет предотвращать химическое взаимодействие бомбардирующих частиц с мишенью.

Атомы, используемых модельных материалов, являются достаточно тяжелыми. Атомная масса кремния – 28 а.е.м., германия – 72 а.е.м, мышьяка – 75 а.е.м, индия – 115 а.е.м. Для наилучшего распыления необходимо применять бомбардирующие ионы, сходные по массе с атомами мишени. Это видно из простой формулы, характеризующей эффективность передачи энергии при центральном упругом столкновении твердых шаров массой m_1 и m_2 :

$$E_{расп} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_{ион}, \quad (1.93)$$

где $E_{расп}$ – энергия распыленного атома, $E_{ион}$ – энергия падающего иона.

Очевидно, что гелий с атомной массой 4 а.е.м не подходит для этих целей. Другими наиболее распространенными инертными газами являются неон (атомная масса 20 а.е.м.), аргон (атомная масса 40 а.е.м.), криптон (атомная масса 84 а.е.м.) и ксенон (атомная масса 131 а.е.м.). Сообразуясь с формулой (1.93) и массами распыляемых материалов видно, что аргон и криптон вполне отвечают предъявляемым требованиям. Однако по причинам технико-экономического характера следует остановить выбор на аргоне. Это обусловлено тем, что большинство существующих источников разработаны для создания именно аргоновых ионных пучков. Кроме того, приобретение беспримесного аргона является более простой задачей. Сказанное свидетельствует в пользу выбора

аргона в качестве универсального источника ионных пучков для распыления выбранных полупроводниковых материалов.

Начало систематическим исследованиям распыления твердых тел ионными пучками положено в конце 50-х годов прошлого века. Важнейшие результаты получены Венером (*Wehner*) [118], Вольским (*Wolsky*) [119] и Андерсеном (*Anderson*) [120]. Применение внешних пучков для распыления кремния и германия в условиях высокого вакуума изучалось в 70-х – 80-х годах. Пионерами стали Зоммерфельд, Машкова, Молчанов [121], Герлах-Мейер (*Gerlach-Meyer*) [122], Зальм (*Zalm*) [123].

Распыление полупроводников $A^{III}B^V$ менее исследовано. Попытки теоретического описания распыления двухкомпонентных материалов предприняты Хаффом и Свитковски (*Haff, Switkowski*) [124]. Основные экспериментальные работы опубликованы в 90-х и 2000-х годах. Среди отечественных ученых, занимавшихся проблемами распыления арсенида индия и арсенида галлия отметим, работы Берта и Сошникова из Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе [125, 126]. Зарубежные данные о распылении арсенида галлия ограничены результатами Малэрбе (*Malherbe*) [127].

Наиболее обширный экспериментальный материал накоплен о коэффициентах распыления кремния и германия. Использовались различные варианты распыления, описанные п. 1.3.4, а также разновидности методик определения коэффициентов распыления, представленные в п. 1.3.3. На рисунке 1.12 обобщены литературные данные об энергетической зависимости коэффициента распыления кремния при нормальном падении аргонового пучка в низкоэнергетическом диапазоне от 100 до 1000 эВ. Отметим, что энергетическая зависимость коэффициента распыления кремния аргоновым пучком исследовалась более чем в десяти работах. Однако низкоэнергетическое распыление до 1 кэВ изучалось только в трех экспериментальных статьях.

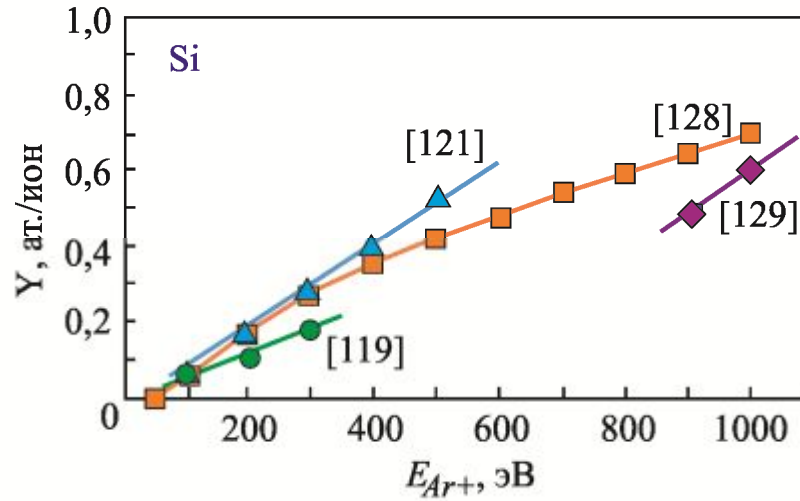


Рисунок 1.12 – Энергетическая зависимость коэффициента распыления кремния при нормальном падении аргонового пучка

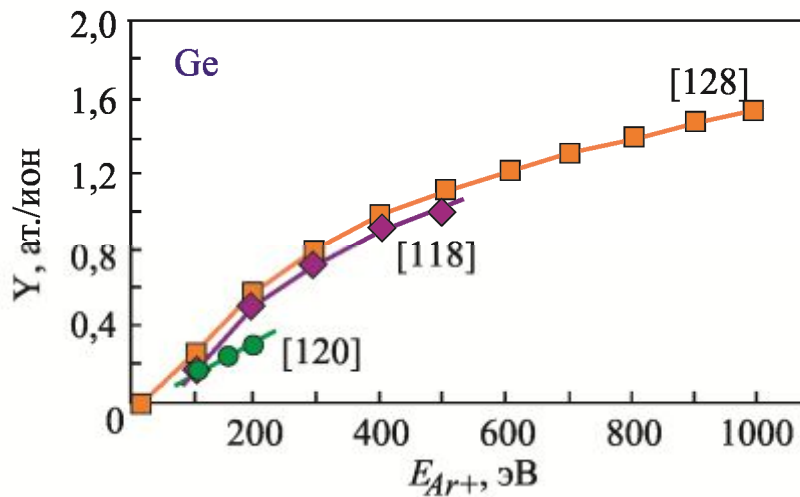


Рисунок 1.13 – Энергетическая зависимость коэффициента распыления германия при нормальном падении аргонового пучка

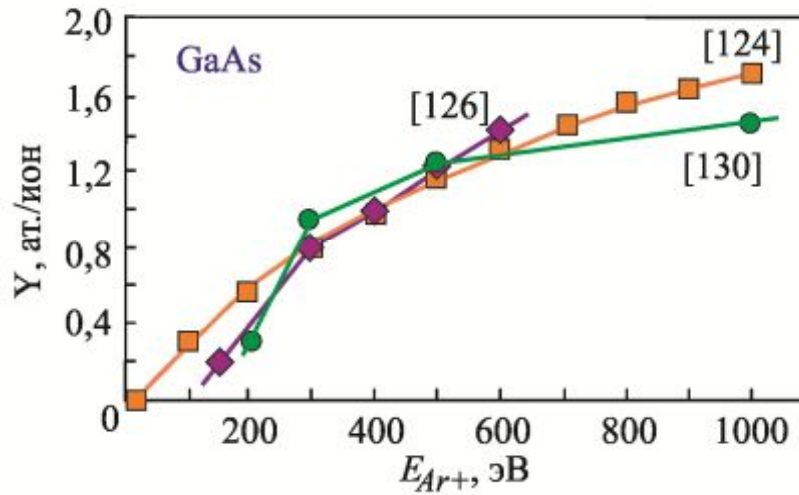


Рисунок 1.14 – Энергетическая зависимость коэффициента распыления арсенида галлия при нормальном падении аргонового пучка

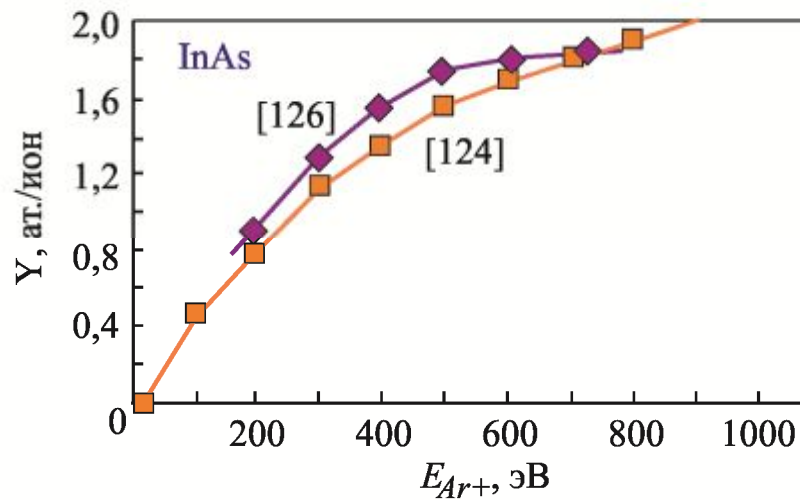


Рисунок 1.15 – Энергетическая зависимость коэффициента распыления арсенида индия при нормальном падении аргонового пучка

Кривая, выделенная оранжевым цветом, построена по данным теоретических расчетов, проведенных Ямамурой (*Yamamura*) и Таварой (*Tawara*) [128]. Фиолетовая кривая показывает низкоэнергетическую границу исследований Зальма (*Zalm*) [129]. Зеленая линия относится к ранним исследованиям катодного распыления, выполненным Вольским (*Wolsky*) [119]. Голубым цветом показаны данные Зоммерфельда и Машковой [121].

Заниженные значения коэффициентов распыления кремния обусловлены, по-видимому, особенностями метода и высокой долей загрязняющих примесей. Пороговая энергия распыления для кремния составляет 33 эВ [128]. Разброс данных по кремнию весьма значителен. В особенности это касается проблемы распыления материалов со сверхмалыми скоростями, используемых нами в диссертационной работе.

Экспериментальные и теоретические данные о коэффициенте распыления германия аргоновыми пучками малых энергий также ограничиваются несколькими работами. На рисунке 1.13 представлен сводный график сведений о коэффициентах распыления германия. Пороговая энергия распыления германия меньше пороговой энергии кремния примерно в два раза и составляет 16 эВ. Теоретические данные обозначены оранжевым цветом [128]. Фиолетовая линия отражает эксперименты Венера (*Wehner*) [118] и хорошо согласуется с теорией. Зеленая кривая показывает данные Андерсона (*Anderson*) при критически малых энергиях распыления [120]. Заниженные значения коэффициента распыления, вероятно, также связаны с недостаточно хорошей подготовкой поверхности и неудовлетворительными вакуумными условиями.

Сведения о коэффициентах распыления арсенида галлия при малых энергиях пучка представлены в двух экспериментальных работах. Теоретический расчет выполнен по формуле Хаффа–Свитковски (*Haff, Switkowski*) [124] и показан оранжевой кривой на рисунке 1.14. В диапазоне 200 – 600 эВ видно, что данные Сошникова–Берта [126] хорошо согласуются с расчетом. Более ранние экспериментальные результаты Комаса-Купера (*Comas, Cooper*) приводят к заниженным значениям для энергий свыше 500 эВ.

Коэффициент распыления арсенида индия остается плохо изученным. Теория Хаффа–Свитковски [124] предсказывает энергетическую зависимость коэффициента распыления, показанную на рисунке оранжевой кривой на рисунке 1.14. Единственным, насколько нам известно, экспериментом, касающимся определению коэффициента распыления арсенида индия в интересующем нас энергетическом диапазоне при распылении аргоновым пучком, является работа Сошникова–Берта [126]. Эти данные аппроксимированы фиолетовой кривой. Так как расчеты опирались на их эмпирические данные, то неудивительно хорошее согласование теории и эксперимента.

1.4 Выводы по главе 1

1. Рассмотрены современные направления совершенствования фотоэлектрических преобразователей. Показана перспективность использования устройств с промежуточной энергетической подзоной. Фотоэлектрические преобразователи с промежуточной подзоной можно реализовать на гетероструктурах I и II типов. В квантово-размерных гетероструктурах I-ого типа узкозонный материал расположен внутри широкозонного материала. Электроны и дырки локализуются в одной пространственной области. Типичным представителем гетероструктур I-ого типа является наносистема InAs/GaAs. Характерным представителем наноструктур II-ого типа является гетеросистема Ge/Si. В квантовых точках II-ого типа локализуются только дырки. Обозначенные гетеросистемы выбраны в качестве модельных фотоэлектрических наноматериалов.

2. Проанализированы методы получения фотоэлектрических наноматериалов и представлена их классификация. Определено место ионно-лучевой кристаллизации среди родственных методов. Показано, что единственной возможностью выращивания качественных эпитаксиальных слоев и наноструктур методом ионного распыления является совмещение современных высоковакуумных систем с внешними ионными источниками, допускающими

возможность создания пучков низких энергий и малой плотности потока. В таких источниках ионный пучок формируется во внешнем плазменном источнике, оснащённом прецизионной системой экстракции.

3. На основе литературного анализа установлено, что систематические исследования распыления модельных полупроводниковых материалов при углах падения, отличных от нормального при низких энергиях и плотностях ионного тока ранее не проводились. Пространственное распределение массопотока при различных параметрах пучка и геометрии системы «мишень – подложка» осталось не изученным. Влияние времени осаждения, температуры подложки, величины ионного тока, профиля пучка и энергии ионов на морфологические, электрические и оптические свойства также относится к неисследованным научным проблемам.

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1 Требования к ростовому оборудованию

Экспериментальная установка ионно-лучевой кристаллизации должна удовлетворять ряду требований, накладываемых на ростовую и измерительную компоненты:

- высоковакуумные условия, минимизирующие влияние фоновых примесей;
- контроль уровня вакуума;
- использование ионных пучков для формирования массопотоков;
- контроль потока и энергии ионов;
- установка и смена мишеней и подложек;
- контроль пространственного положения и углов наклона мишени;
- терморегуляция подложек для отжига и ростовых процессов;
- контроль температуры подложки;

Указанным требованиям отвечает разработанное оборудование ионно-лучевой кристаллизации, представленное в пп. 2.1 – 2.5. Раздел 2.6 посвящен описанию предварительной подготовки мишеней и подложек выбранных модельных материалов.

2.2. Вакуумная система

2.2.1 Рабочая камера

Получение полупроводниковых гетероструктур должно проводиться в условиях высокого вакуума для предотвращения загрязнения растущей поверхности фоновыми примесями. Это требование накладывается на любой вакуумный технологический процесс и не зависит от его модификации. Ионно-лучевая кристаллизация также не является исключением.

Используя молекулярно-кинетическую теорию оценим приемлемую нижнюю границу допустимого вакуума. Критерием качества вакуумных условий может выступать время образования на поверхности подложки загрязняющей пленки толщиной в один монослой. Уэстон (*Weston*) предложил оценивать это время по формуле [130]:

$$\tau = \frac{n_0 \sqrt{MT}}{2,6 \alpha P} \cdot 10^2, \quad (2.1)$$

где n_0 – объемная концентрация, M – молекулярная масса, T – термодинамическая температура, α – коэффициент прилипания молекул газа к поверхности твердого тела, P – парциальное давление.

Проблемными фоновыми примесями в полупроводниковой технологии являются кислород и углекислый газ, способствующие формированию оксидов и карбидов. В проведенных оценочных расчетах предполагалось, что коэффициент прилипания равен единице. Это приводит к несколько завышенным значениям времен осаждения. При нормальных условиях один монослой указанных фоновых примесей вырастет за время:

$$\tau_{O_2} \approx \frac{5 \cdot 10^{-4}}{P} \text{ (с)}, \quad (2.2)$$

$$\tau_{CO} \approx \frac{2 \cdot 10^{-4}}{P} \text{ (с)}, \quad (2.3)$$

При парциальном давлении фоновых примесей порядка 10^{-4} Па время осаждения одного загрязняющего монослоя не превышает нескольких секунд. Понижение давления до 10^{-6} Па позволяет достичь времени проведения «чистого» процесса до нескольких минут. Следовательно, минимальным вакуумным порогом, позволяющим получить приемлемые по чистоте условия является давление $10^{-6} - 10^{-7}$ Па. Проведенная оценка позволяет сформулировать критерии, которым должна удовлетворять вакуумная система ростовой установки ионно-лучевой кристаллизации: 1) уровень вакуума должен быть в пределах $10^{-6} - 10^{-7}$ Па; 2) динамический вакуум не должен снижаться меньше чем 10^{-6} Па;

3) вакуумная система должна обеспечить откачку аргона в пределах парциальных давлений $10^{-2} - 10^{-4}$ Па.

Сформулированным требованиям удовлетворяет вакуумная система выбранного нами типа. Вакуумная система состоит из вакуумной камеры, турбомолекулярного насоса, контролера турбомолекулярного насоса, форвакуумного насоса, клапана-натекаателя, форвакуумного вакуумметра, высоковакуумного вакуумметра, блок питания вакуумметров, криопанели, крышки камеры и емкости для заливки жидкого азота. Отметим, что выбранный вариант вакуумной системы не является оптимальным по причине отсутствия загрузочной камеры и шлюзового отсека. Однако использование описываемого варианта вакуумной системы не имеет принципиальных ограничений на достижение хороших вакуумных условий, а сказывается только на трудоемкости и времени проведения цикла однотипных экспериментальных исследований. Опишем важнейшие элементы используемой вакуумной системы подробнее.

Вакуумная камера выполнена из нержавеющей стали марки 304L. Давление паров стали при температуре 1000 К не превышает $2 \cdot 10^{-9}$ Па. Материал отличается от марки 304 пониженным содержанием углерода (0,03%), серы (0,03%), фосфора (0,04%), что снижает парциальное давление паров этих элементов до 10^{-14} Па. В экспериментах использовалась вакуумная камера производства MDC High Vacuum. Камера имела цилиндрическую форму диаметром 50 см. Высота камеры составляла 45 см. Рабочий объем камеры с учетом пространства под турбомолекулярный насос достигал 91 л.

Камера оснащена семью фланцами CF типа, из них 4 диаметром 2,75 дюйма, 3 фланца – диаметром 6 дюймов. Фланцы имеют острые выступы, позволяющие зажать уплотнительную медную прокладку. Допускают возможность работы вплоть до давления 10^{-11} Па при температуре непосредственно на соединении в диапазоне от -196 до 450 °С. Вакуумная камера предварительно отжигается с помощью опоясывающей системы гибких тепловых элементов. Время прогрева камеры составляло 6 – 8 часов.

2.2.2 Вакуумные насосы

Форвакуум обеспечивается насосом роторного типа с двухуровневой системой откачки Varian DS 302 производства Aligent Technologies. Из вакуумной камеры откачиваемый газ попадает в первый компрессор. Предварительно сжатый газ поступает через охлаждающую трубку во второй компрессор и докачивается. Суммарная скорость откачки насоса составляет 285 л/мин при вращении ротора 1800 об/мин. Рабочей жидкостью служит форвакуумное масло Varian Rotary Vane Fluid DS19. Температура кипения масла составляет 112 °С, динамическая вязкость при 40°С достигает $5,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, плотность при 25 °С – $0,87 \cdot 10^3$ кг/м³. Максимально достигаемое давление форвакуума $2 \cdot 10^{-2}$ Па. Кривая скорости откачивания форвакуумным насосом показана на рисунке 2.1 [131]. Время выхода на рабочий вакуум при использовании описанной камеры не превышает 3 минут.

Важнейшим элементом высоковакуумной системы является финишный насос. В данном случае это турбомолекулярный насос роторного типа на магнитном подвесе Turbovac 340 M от Leybold Vacuum. Внутри корпуса насоса находится турбина с лопатками. Плавность вращения поддерживается магнитным подшипником. Скорость вращения лопаток ротора соизмерима со скоростью движения молекул газа, что приводит к образованию разности вероятностей движения частиц газа в направлении от насоса и к насосу.

Молекулы газа поступают в насос и не выходят обратно. Скорость откачивания газа турбомолекулярным насосом зависит от прямого потока молекул газа от всасывающего фланца до форвакуумного порта и графически показана на рисунке 2.2 [132].

Насос отличается высокой степенью надежности работы и допускает возможность использования с произвольной ориентацией крепления. В нашем случае применялся вертикальный вариант расположения насоса. Скорость вращения ротора 51600 об/мин.

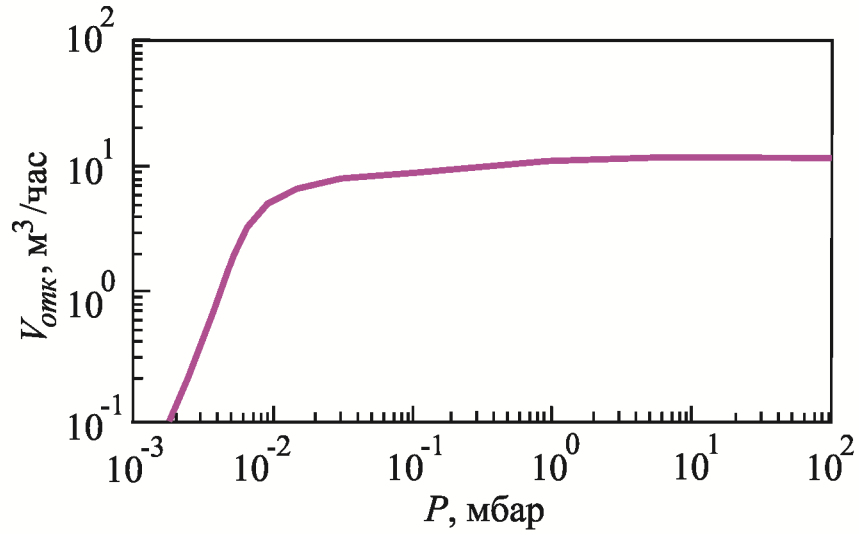


Рисунок 2.1 – Скорость откачивания форвакуумного насоса Varian DS302

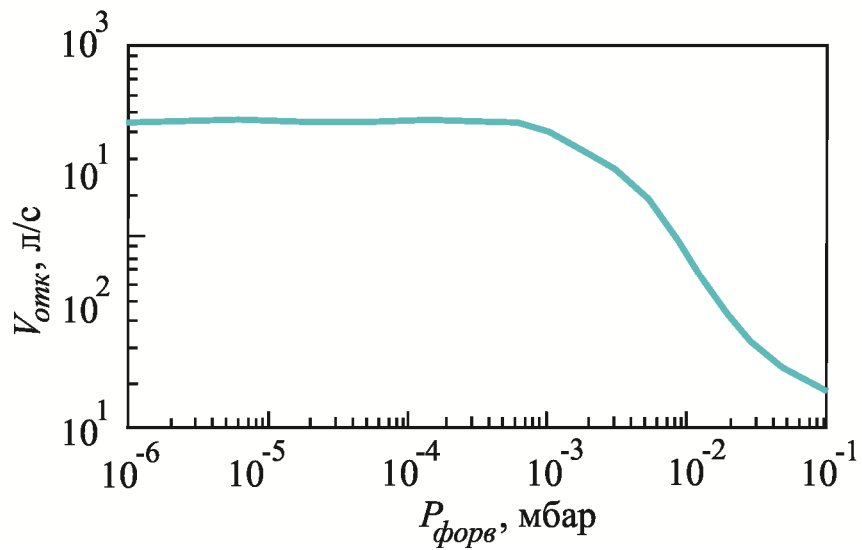


Рисунок 2.2 – Зависимость скорости откачивания ТМН TURBOVAC 340 М от давления форвакуума

Охлаждение насоса естественное без использования проточной водяной системы охлаждения. Максимально достигаемое давление при 48 часах откачивания с предварительным отжигом камеры составляет 10^{-8} Па. Насос допускает продувку вакуумной камеры сухим азотом, аргоном или иным инертным газом.

Криопанель, совмещенная с емкостью для заливки жидкого азота, обеспечивала вымораживание фоновых примесей. Криопанель также утилизировала излишки аргонового пучка, используемого для распыления.

2.2.3 Контроль остаточного давления

Измерение давление в форвакуумной линии проводилось манометром Leybold Thermovac TTR 96S, работающему по принципу Пирани (*Pirani*). Рабочим элементом вакуумметра Пирани является металлическая проволока, расположенная в области измерения давления. В процессе работы происходит принудительный нагрев проволоки электрическим током. Охлаждение проводится окружающим газом. При уменьшении давления газа охлаждающий эффект уменьшается. Равновесная температура проволоки повышается. Сопротивление проволоки является функцией температуры, что позволяет провести градуировку остаточного давления по прикладываемому напряжению, показанную на рисунке 2.3 [133]. Рабочий диапазон давлений, измеряемых вакууметром, находится в пределах от $5 \cdot 10^{-2}$ до 10^5 Па.

Давление в рабочей камере установки контролировалось вакууметром Leybold Ionivac ITR 90. Манометр совмещает два принципа измерения – термический (Пирани) и ионизационный с горячим катодом. Диапазон измерений ITR 90 благодаря совмещению двух манометрических систем колеблется от 10^5 Па до $5 \cdot 10^{-8}$ Па. На рисунке 2.4 приведен градуировочный график зависимости давления в камере от напряжения на контролере [134]. Зависимость сигнала от давления линейна во всем измеряемом диапазоне.

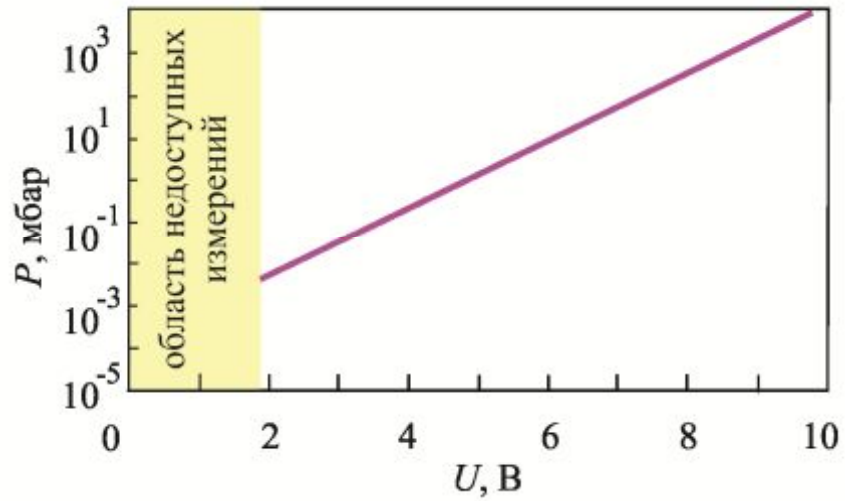


Рисунок 2.3 – Калибровочная кривая вакууметра Thermovac TTR 96S

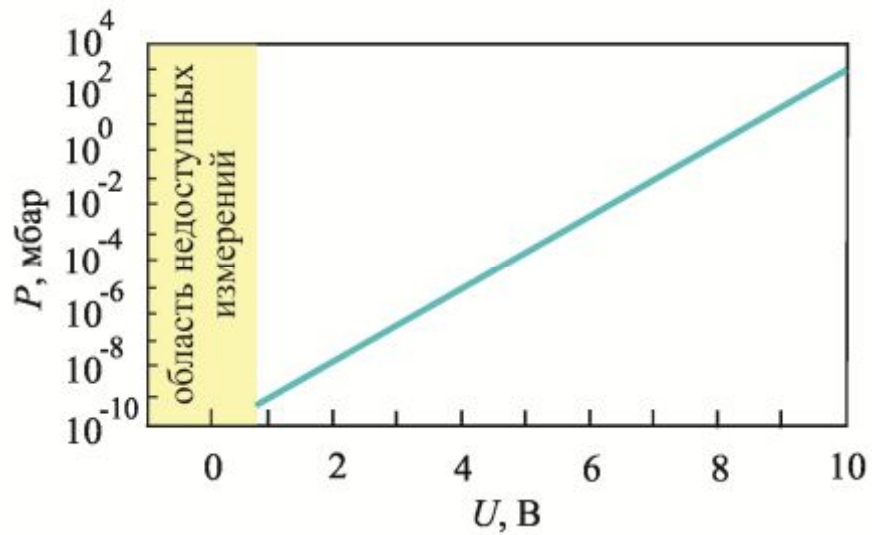


Рисунок 2.4 – Калибровочный график вакууметра Ioniva ITR 90

Отметим, что ионизационные манометры являются высокоточными измерительными приборами для очень низких давлений. Вначале при сравнительно высоких давлениях работает измерительный блок Пирани. По достижению остаточного давления менее $5 \cdot 10^{-2}$ Па включается ионизационный манометр.

Управление турбомолекулярным насосом, сбор сигналов с датчиков TTR 96S и ITR90 и индикация измеряемых давлений проводится вакуумным контроллером Leybold Center Two. Контроллер автоматически переключает режимы работы Ionivac ITR 90. Отображает информацию об измеряемом давлении и выводит ее на цифровой дисплей в удобных для пользователя единицах измерения (Па, мбар, мм.рт.ст.).

2.3 Ионный источник

2.3.1 Формирование ионного пучка

Аргоновый пучок создавался сеточным ионным источником KDC 40 производства Kaufman&Robinson [135]. Схема используемой ионной пушки показана на рисунке 2.5. Источник состоит из трех функциональных элементов: камеры генерации плазмы, источника электронов, управляющих сеток. Источник оснащен автоматическим стоп-экраном для блокирования ионного пучка.

Преимущество выбранного источника Кауфмана состоит в возможности относительно независимого управления энергией и током ионного пучка. Подаваемый в камеру генерации плазмы газообразный нейтральный аргон облучается электронами, эмитируемыми нагреваемым постоянным током нитевидным катодом. Разгон электронов осуществляется электрическим полем, создаваемым между анодом и катодом. Ускоренные электроны бомбардируют атомы инертного газа, вызывая их ионизацию.

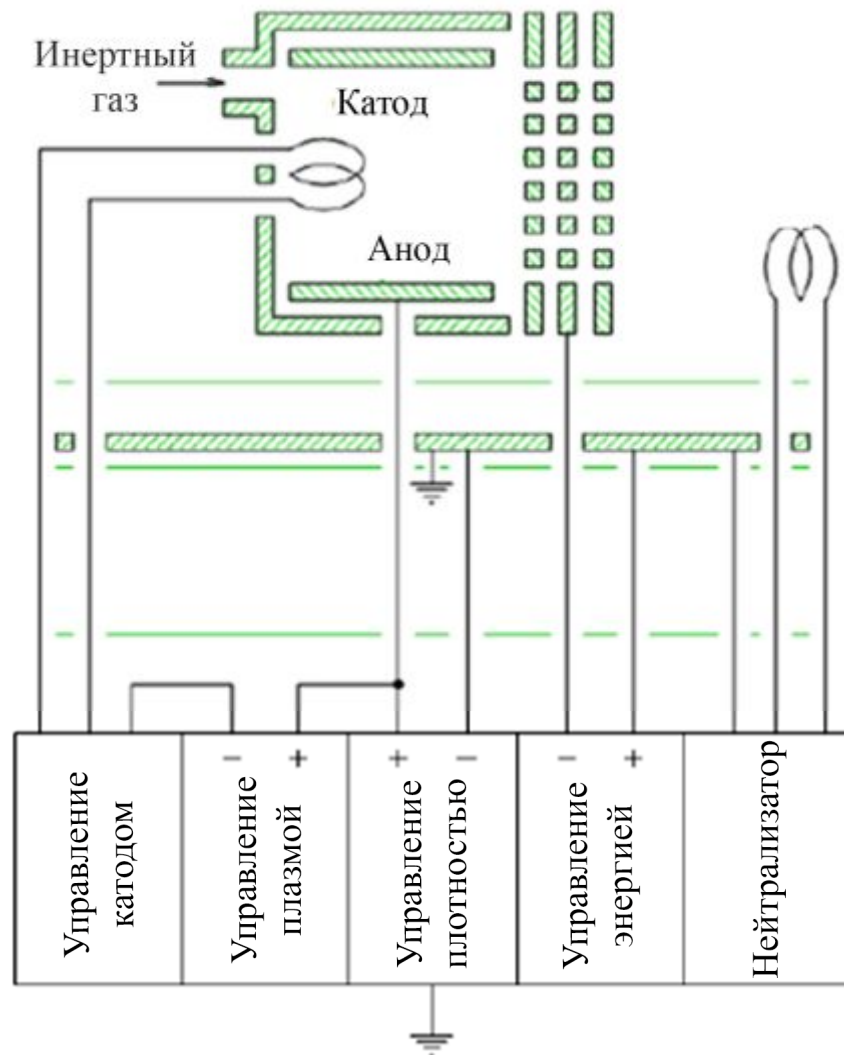


Рисунок 2.5 – Схема ионного источника KDC 40 DC

Постоянные магниты пушки обеспечивают спиралевидное движение электронов, повышая эффективность ионизации. Первый сеточный электрон предназначен для удержания плазмы внутри камеры. Величина генерируемого пушкой ионного тока зависит от давления аргона (потока нейтральных атомов), температуры нитевидного катода (потока электронов), геометрии магнитного поля (длины пути электронов), ускоряющего напряжения электронов (коэффициента ионизации). Варьирование ионного тока обычно осуществляется изменением давления поступающего газа и напряжения между анодом и катодом. Второй сеточный электрод выполняет две функции: вытягивает ионы из камеры и фокусирует их в пучок. Напряжение на этом сеточном электроде, задаваемое относительно анода, определяет энергию ионного пучка. Ионная пушка использовалась без нейтрализатора.

2.3.2 Управление ионным пучком

Управление ионным источником осуществлялось KRI KSC контроллером. Возможны два режима управления параметрами пучка – автоматический и ручной. Необходимость создания малых плотностей ионного потока, потребовала применение ручного режима с калибровкой параметров пучка. Описание этих процедур приведено ниже. Здесь отметим, что подбором величины накала катода, напряжения на аноде, первом и втором сеточных электродах, можно добиться создания устойчивого хорошо сфокусированного ионного пучка с плотностью тока $0,1 - 0,3 \text{ мкА/см}^2$ с энергией ионов $100 - 800 \text{ эВ}$. Энергия ионов варьируется в пределах от 100 до 1200 эВ . Средний диаметр пучка 4 см . Пушка предназначена для создания ионов аргона, криптона, ксенона, кислорода, азота и водорода. В экспериментах использовался только аргон по причинам, обоснованным в п. 1.3.5. Измерение величины ионного тока проводилось коллектором Фарадея, закрепленного на держателе мишени. Принцип действия коллектора заключается в том, что ионы пучка проникают внутрь коллектора. На пластине образуется не скомпенсированный положительный заряд, приводящий к протеканию электрического тока в цепи коллектора, пропорционального числу ионов.

2.3.3 Калибровка ионного пучка

Величина ионного тока может определяться потоком входящего питающего газа. Используемые нами для проведения исследований малые токи ионного пучка не чувствительны к изменению входящего газового потока. Это объясняется тем, что величина ионного тока лимитируется не входящим газовым потоком, а электронным током термокатода.

Зависимость тока от ускоряющего напряжения на втором управляющем электроде показана на рисунке 2.6 и носит линейный характер в используемом рабочем диапазоне. Получение низких скоростей распыления требует использование малых ионных токов. Изменение величины напряжения на первом и втором управляющих сеточных электродах позволяет сформировать ионных пучки с общим током до 20 мА. Рисунок 2.7 отражает измеренное радиальное распределение плотности тока пучка при различных напряжениях на электродах.

Минимально возможная плотность тока в центре пучка составляет 0,06 мкА/см². Как будет показано в главе 3 для достижения скоростей роста в сотые доли монослоя в секунду плотность тока не должна превышать 0,15 мкА/см². Технические параметры ионного пучка обеспечивают предельно низкие скорости распыления модельных полупроводниковых материалов.

2.4 Система управления температурой подложки

2.4.1 Нагреватель

Температурный режим подложек задавался резистивным высоковакуумным нагревателем. Рабочий диаметр держателя составляет 3 дюйма. Система молибденовых диафрагм допускает использование подложек диаметром от 25 до 75 мм. Крепежными элементами являются танталовые держатели. Корпус нагревателя выполнен из нержавеющей стали марки 304L.

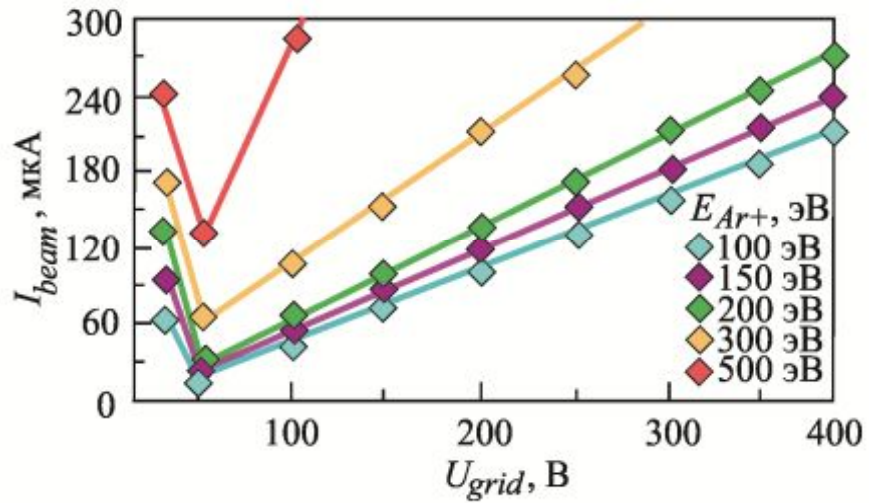


Рисунок 2.6 – Калибровочный график зависимости тока пучка от ускоряющего напряжения

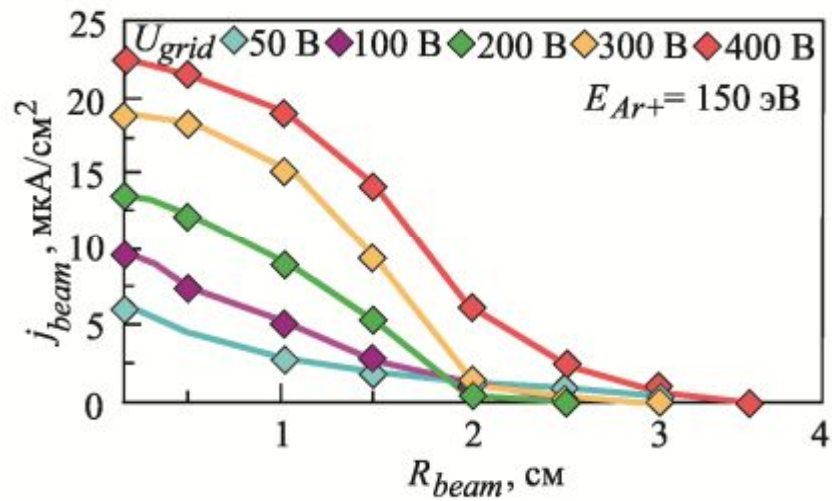


Рисунок 2.7 – Радиальное распределение плотности ионного тока

Нагревательный элемент мощностью 750 Вт обеспечивает прогрев подложки до 950 °С с регулируемой скоростью от 0,1 до 10 °С/сек. Нагреватель монтировался в CF разъем вакуумной камеры (см. п. 2.2.1). Использовалась вертикальная ориентация подложкодержателя. Вращение подложки конструктивно не предусмотрено.

2.4.2 Измерение температуры

В верхнюю часть нагревателя встроена термопара S типа (Pt – 10% Rh-Pt). Измерение температуры выше 600 °С дублировалось оптическим пирометром через смотровое окно вакуумной камеры. Термопара выбранного типа имеет широкий диапазон температурных измерений от -50 до 1768 °С.

Функциональная зависимость напряжения на термопаре от температуры имеет вид [136]:

$$T = T_0 + \frac{P}{Q}, \quad (2.4)$$

где T_0 – температурный параметр, P и Q – полиномы, определяемые из формул:

$$P = p_1(V - V_0) + p_2(V - V_0)^2 + p_3(V - V_0)^3 + p_4(V - V_0)^4, \quad (2.5)$$

$$Q = 1 + q_1(V - V_0) + q_2(V - V_0)^2 + q_3(V - V_0)^3, \quad (2.6)$$

Температурный диапазон измерений разделяют на четыре части, для которых справедливы формулы (2.4)-(2.6). Значения T_0 , V_0 , p_i и q_j для всех измеряемых значений приведены в таблице 2.1.

Термопарная калибровочная кривая, отражающая зависимость температуры от напряжения, приведена в виде кривой 1 на рисунке 2.8. Из указанных таблицы и рисунка видно, что второй поддиапазон (200 – 760 °С) является рабочим для задач ионно-лучевой кристаллизации и генерируемые ЭДС попадают в область от 1,441 до 6,913 мВ. Погрешность измерений не превышает 0,25 °С. Варьирование температуры подложки осуществлялось изменением напряжения, прикладываемого к нагревателю.

Таблица 2.1 – Коэффициенты термопарного уравнения

Диапазон				
Напряжение, мВ	0,236 – 1,441	1,441 – 6,913	6,913 – 12,856	12,856 – 18,693
Температура, °С	-50 – 200	200 – 760	760 – 1275	1275 – 1768
Коэффициенты				
T_0	$1,379263 \cdot 10^2$	$4,767346 \cdot 10^2$	$9,794658 \cdot 10^2$	$1,601046 \cdot 10^3$
V_0	$9,339502 \cdot 10^{-1}$	$4,003736 \cdot 10^0$	$9,350828 \cdot 10^0$	$1,678931 \cdot 10^1$
p_1	$1,276183 \cdot 10^2$	$1,017451 \cdot 10^2$	$8,712673 \cdot 10^1$	$8,431587 \cdot 10^1$
p_2	$1,108905 \cdot 10^2$	$-8,930637 \cdot 10^0$	$-2,313920 \cdot 10^0$	$-1,018504 \cdot 10^1$
p_3	$1,989845 \cdot 10^1$	$-4,294243 \cdot 10^0$	$-3,268211 \cdot 10^{-2}$	$-4,6283954 \cdot 10^0$
p_4	$9,615299 \cdot 10^{-2}$	$2,0453847 \cdot 10^{-1}$	$4,609002 \cdot 10^{-3}$	$-1,0158749 \cdot 10^0$
q_1	$9,65459 \cdot 10^{-1}$	$-7,122777 \cdot 10^{-2}$	$-1,429979 \cdot 10^{-2}$	$-1,287778 \cdot 10^{-1}$
q_2	$2,08138 \cdot 10^{-1}$	$-4,46183 \cdot 10^{-2}$	$-1,22898 \cdot 10^{-3}$	$-5,58022 \cdot 10^{-2}$
q_3	0,0	$1,68228 \cdot 10^{-3}$	0,0	$-1,214651 \cdot 10^{-2}$

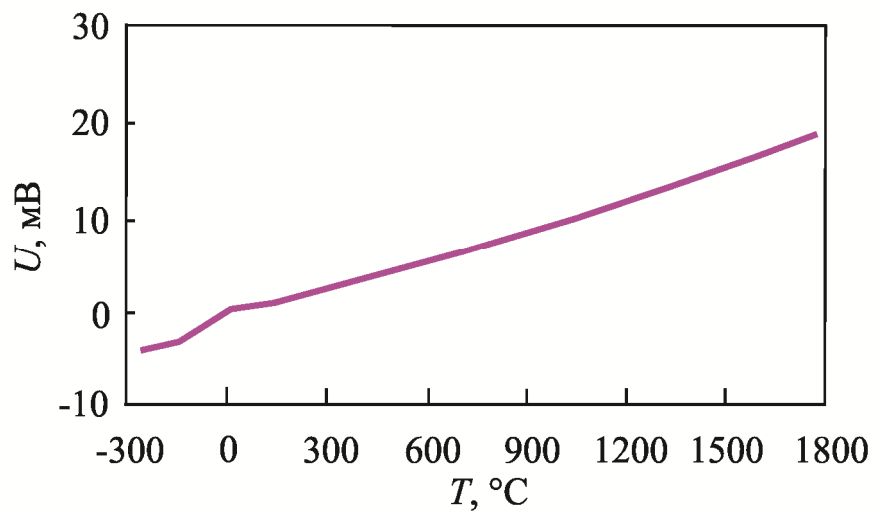


Рисунок 2.8 – Калибровочная кривая для термопары Pt – 10%Rh-Pt

Экспериментальная калибровочная кривая, отражающая зависимость температуры от напряжения, показана на рисунке 2.9. Термопарные измерения содержали систематическую ошибку, обусловленную незначительным удалением активной части от подложки. Поэтому кривая на рисунке 2.9 получена калибровкой по реперным точкам плавления олова ($T_{\text{пл}} = 231,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$), висмута ($T_{\text{пл}} = 271,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$), цинка ($T_{\text{пл}} = 419,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$), алюминия ($T_{\text{пл}} = 660,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и серебра ($T_{\text{пл}} = 961,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Точность измерений во всем диапазоне температур при использовании описанного способа была не хуже $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Достижимая точность терморегуляции достаточна для проведения всего круга описываемых ниже экспериментальных исследований.

2.5 Позиционирование мишени

Мишени устанавливались в кассету, закрепляемую на пятипозиционном держателе, выполненном из высоковакуумной нержавеющей стали. Позиционирование в плоскости образца осуществляется микрометрическими винтами в диапазоне $\pm 8 \text{ мм}$ с точностью регулировки 5 мкм . Мишень вдоль камеры перемещается ручным слайдерным позиционером в диапазоне от 0 до 200 мм с точностью 50 мкм . Ручные гониометры осуществляют поворот мишени относительно оси продольного перемещения от -180 до $+180^{\circ}$. Высокая вариативность позиционирования обеспечивает необходимую геометрию размещения мишени относительно ионного пучка и смену мишеней.

Система позиционирования мишени допускает проведение отжига до температуры $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Высокая вариативность позиционирования обеспечивает необходимую геометрию размещения мишени относительно ионного пучка и подложки для проведения исследований, описанных в главах 4 – 6.

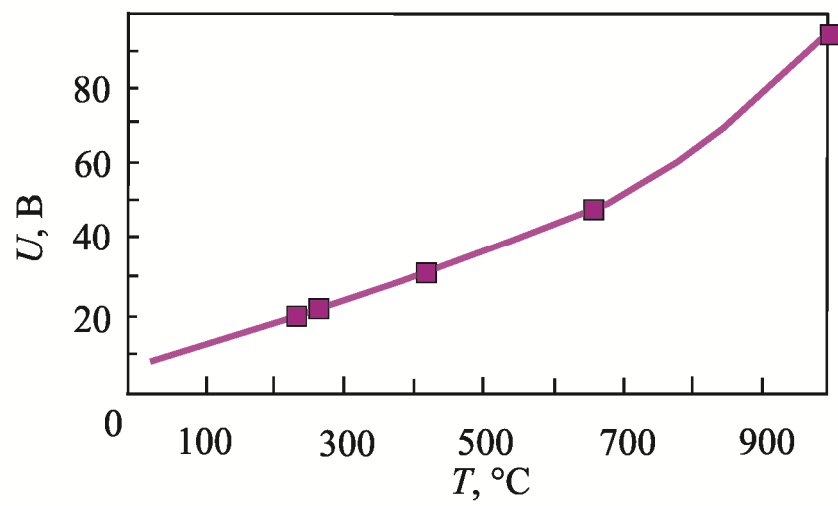


Рисунок 2.9 – Калибровочный температурный график

2.6 Предварительная подготовка материалов

2.6.1 Подготовка мишеней

Мишенями служили монокристаллические пластины модельных материалов с кристаллографической ориентацией (100). Известно, что ионное воздействие на поверхность полупроводников при малых плотностях тока и энергиях пучка до 500 эВ является эффективным средством очистки поверхности [137]. Травление поверхности полупроводников со скоростями 0,1 – 3 нм/с приводит к удалению естественных загрязняющих пленок, преимущественно оксидных и карбидных. Мишенями для выращивания островковых массивов служили двухдюймовые германиевые и арсенид индиевые пластины с кристаллографической ориентацией (001). Нанесение покровных слоев производилось распылением кремниевых и арсенид галлиевых пластин тех же размеров и кристаллографической ориентации. Остаточное давление в рабочей камере до включения ионного источника было не хуже 10^{-6} Па. В процессе очистки подложки изолировались от мишеней молибденовыми экранами.

Ионное травление кремниевой поверхности проводилось в условиях сходных с данными работы [138] с энергией ионов 160 эВ. Скорость травления поверхности не превышала 0,1 монослоя в секунду. Структура и состав поверхности кремниевых пластин после ионной очистки подобны оттоженной кремниевой пластине при 700 °С. Отметим, что основная задача ионной очистки заключается в избавлении от примесей. Поверхность может содержать радиационные дефекты, которые, как это будет показано в главе 3, не приводят к значительным изменениям формируемого ростового атомарного потока кремния.

Процедура очистки поверхности германиевой мишени отличается от очистки кремния только энергией ионов, которая составляла 120 эВ [139]. Скорость травления равнялась 0,2 монослоя в секунду. Пониженные значения энергии при облучении кремния обусловлены двумя причинами. Во-первых, стремление получить низкие значения скорости травления германия обязывает

использовать малые энергии. Это связано с тем, что коэффициент распыления германия практически в два раза больше коэффициента распыления кремния при равных энергиях бомбардирующих ионов. Во-вторых, при равных энергиях германий более подвержен образованию радиационных дефектов.

Ионное травление арсенид галлиевых и арсенид индиевых мишеней проводилось при энергии ионов 180 эВ и скоростях травления 0,3 монослоя в секунду. Результаты работы [140] показывают, что при энергиях до 200 эВ не наблюдается встраивание атомов инертного газа в подложку арсенид галлия. Загрязняющая пленка окисла, содержащая иные адсорбированные примеси, эффективно удаляется. Перемешивание и сегрегация двухкомпонентных соединений не наблюдается. Причина очистки арсенида индия в условиях травления арсенида галлия обусловлена тем, что атомы индия намного тяжелее атомов галлия и, следовательно, низкие энергии бомбардирующих частиц также не могут приводить к значительным радиационным повреждениям. Описанная процедура подготовки мишеней использовалась для всех типов подложек независимо от их типа и уровня легирования. Исследование морфологии и состава выращенных образцов (см. 3 и 4 главы) подтверждают корректность выбора и обоснованность описанной методики предварительной подготовки мишеней.

2.6.2 Подготовка подложек

Подложками служили двухдюймовые пластины кремния и арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (100). Описанный ионный способ очистки поверхности мишеней не подходит для подготовки поверхности монокристаллических подложек в виду радиационных повреждений. Дефекты, образующиеся при ионном травлении не критичны для создания ростовых массопотоков, но совершенно не приемлемы для самоорганизованного роста квантово-размерных островковых наноструктур. Высокотемпературный прогрев без предварительной химической обработки не эффективен. Углеродные загрязнения при таком способе подготовке не удаляются и при температуре выше

700 °С образуют карбиды. Сказанное указывает на необходимость использования третьего варианта предэпитаксиальной подготовки поверхности – создание защитных углеродофобных оксидных пленок наноразмерной толщины. Последующий кратковременный отжиг позволяет избавиться как от самой пленки, так и от углеродных примесей. Существует значительное количество вариантов реализации этого способа применительно к полупроводниковым подложкам [141].

Представляется, что очистка кремниевых подложек наиболее просто реализуется в модифицированном нами варианте Керна (*Kern*) [142]. Методика подготовки поверхности подложки является двухстадийной. Для приготовления раствора берется 5 частей деионизированной воды, 1 часть 27% гидроксида аммония, 1 часть 30% перекиси водорода – $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}(27\%)/\text{H}_2\text{O}_2(30\%) = 5:1:1$. В воду добавляют требуемое количество гидроксида аммония и полученную смесь нагревают до 70 °С. В нагретый раствор вводят одну часть перекиси водорода. Пластины кремния погружают в раствор на 15 минут. Окисленную пластину промывают в воде. Приготавливают раствор, состоящий из 6 частей деионизированной воды, 1 части концентрированной соляной кислоты и 1 части 30% перекиси водорода – $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2(30\%) = 6:1:1$. Воду смешивают с соляной кислотой и прогревают до 70 °С. Нагретый раствор дополняют перекисью водорода. Предварительно подготовленную по описанной выше процедуре кремниевую подложку погружают на 10 минут в теплый раствор. Подложку вынимают и промывают в воде. Подготовленная подложка содержит защитный оксидный слой. Адсорбированные примеси совместно с защитным слоем удаляются в рабочей камере установки отжигом при температуре 800 °С.

Подготовка арсенид галлиевых подложек также состоит в создании защитного слоя, удаляемого отжигом в вакуумной камере. Использовалась методика, состоящая в комбинации вариантов Праматоровой [143] и Чо (*Cho*) [144]. Подложка погружается в кипящий трихлорэтилен на 5 минут. Помещается в ацетон на 3 минуты и тщательно промывается деионизированной воде. Подвергается двухминутному травлению в концентрированной соляной

кислоте с последующей водяной промывкой. Приготавливают нагретую до 60 °С смесь, состоящую из 4 частей серной кислоты, 1 части перекиси водорода и 1 части воды – $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4:1:1$. Подложку в течении 5 минут обрабатывают в растворе и промывают в проточной воде. Подложку погружают в бром-метанольный раствор $\text{Br}_2(3\%)/\text{CH}_3\text{OH}$ на 1 минуту и промывают. Финишная обработка пластины заключается в трехминутном травлении в смеси, состоящей из 2 частей 25% гидроксида аммония, 5 частей 30% перекиси водорода и 3 частей воды – $\text{NH}_4\text{OH}(25\%)/\text{H}_2\text{O}_2(30\%)/\text{H}_2\text{O} = 2:5:3$. Промытую в воде и высушенную пластину помещают в вакуумную камеру. Отжиг пластины при температуре 560 – 580 °С позволяет избавиться от примесей и защитного оксидного слоя.

2.7 Выводы по главе 2

1. Сформулированы требования к ростовому оборудованию, описано разработанное аппаратное оформление метода ионно-лучевой кристаллизации, представлены методики управления параметрами ионного пучка и температурными режимами.

2. Показано, что использование трехэлектродного ионно-плазменного источника с регулируемой энергией ионов аргона в диапазоне от 100 до 300 эВ и тока от 30 до 200 мкА, сопряженного с высоковакуумной ростовой камерой обеспечивает распыление мишеней кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия с регулируемыми скоростями от 0,07 до 0,5 МС/с.

3. Предложено для варьирования температуры подложки использовать резистивный высоковакуумный нагреватель мощностью 750 Вт обеспечивающий прогрев подложки до 950 °С с регулируемой скоростью от 0,1 до 10 °С/сек. Измерение температуры осуществлялось термопарой *S* типа (Pt – 10% Rh-Pt) с широким диапазоном температурных измерений от -50 до 1768 °С. Измерение температуры выше 600 °С дублировалось оптическим пирометром. По реперным точкам плавления олова ($T_{\text{пл}} = 231,9$ °С), цинка ($T_{\text{пл}} = 419,6$ °С), алюминия ($T_{\text{пл}} = 660,7$ °С) и серебра ($T_{\text{пл}} = 961,9$ °С) построена калибровочная кривая

зависимости температуры от прикладываемого напряжения. Точность измерений во всем диапазоне температур была не хуже 10 °С.

4. Продемонстрирована целесообразность подготовки кремниевых подложек по видоизмененной методике Итано – Керна [142]. Адсорбированные примеси совместно с защитным слоем удалялись в рабочей камере отжигом при температуре 800 – 820 °С. Подготовка арсенид галлиевых подложек также заключалась в создании защитного слоя, удаляемого отжигом в вакуумной камере. Использовалась методика, состоящая в комбинации вариантов Праматоровой и Чо [143, 144]. Предварительный отжиг при температуре 560 – 580 °С позволял избавиться от примесей и защитного оксидного слоя.

ГЛАВА 3 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

3.1 Требования к исследовательским методикам

Фотоэлектрические наноструктуры с промежуточной энергетической подзоной – многослойные полупроводниковые материалы. Для оценки качества выращиваемых наноструктур возможно применение ряда аналитических средств. Очевидно, что ни один метод диагностики не способен отразить все разнообразие информации о свойствах и характеристиках фотоэлектрических наноструктур. Требуется использование комплекса аналитических методик, разделенных нами на четыре категории:

- методики исследования морфологии;
- методики определения химического состава;
- методики измерения электрических и оптических свойств;
- методики изучения фотоэлектрических свойств.

В разделах 3.2 – 3.5 приведено описание методик, относящихся к каждой из категорий. Раздел 3.6 отражает авторские методические разработки, затрагивающие вопросы восстановления реальной геометрии островковых наноструктур, создания оригинальных прецизионных зондов для атомно-силовой микроскопии и определения коэффициентов распыления материалов по данным сканирующей лазерной конфокальной микроскопии.

3.2 Методики исследования морфологии

3.2.1 Зондовая микроскопия

Впервые исследование атомарного рельефа поверхности проводящих твердых тел методом сканирующей туннельной микроскопии провели Биниг (*Binnig*), Рорер (*Rohrer*) и Гербер (*Gerber*) [145]. Прецизионное измерение

морфологии основывается на экспоненциальной зависимости туннельного тока между металлическим зондом и проводящей поверхностью образца. Принципиальная схема устройства показана на рисунке 3.1. Сканирование поверхности проводится тонким металлическим зондом. Пьезоэлектрические манипуляторы перемещают зонд вдоль поверхности образца, формируя растр. При этом параллельные строки растра отстоят друг от друга на доли нанометра. Траектория зонда повторяет рельеф поверхности.

Протекающий между зондом и поверхностью образца туннельный ток описывается выражением Бардина (*Bardeen*) [146]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} F(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] |M_{\mu\nu}| \delta(E_{\mu} - E_{\nu}), \quad (3.1)$$

где $F(E)$ – распределение Ферми-Дирака, V – напряжение между контактами, разделенными вакуумным промежутком, $M_{\mu\nu}$ – матрица перехода электрона из состояния ψ_{μ} на зонде в состояние ψ_{ν} на поверхности образца.

В приближении хорошо проводящих контактов, малого напряжения ($\sim 10 - 50$ мВ) и умеренных температур, выражение (3.1) преобразуется к виду:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}| \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \delta(E_{\mu} - E_F), \quad (3.2)$$

В идеальном случае зонд сканирующего туннельного микроскопа должен быть точечным, т.е. содержать только один атом. Зонд такого типа обладает предельной разрешающей способностью в вертикальном и латеральных направлениях. Величина тока пропорциональна плотности поверхностных состояний и зависит только от толщины вакуумного зазора. Волновая функция точечного зонда локализована и значение матрицы $M_{\mu\nu}$ пропорционально волновой функции в точке, характеризующей положение зонда \vec{r}_0 [147]:

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_{\nu}|^2 \delta(E_{\nu} - E_F), \quad (3.3)$$

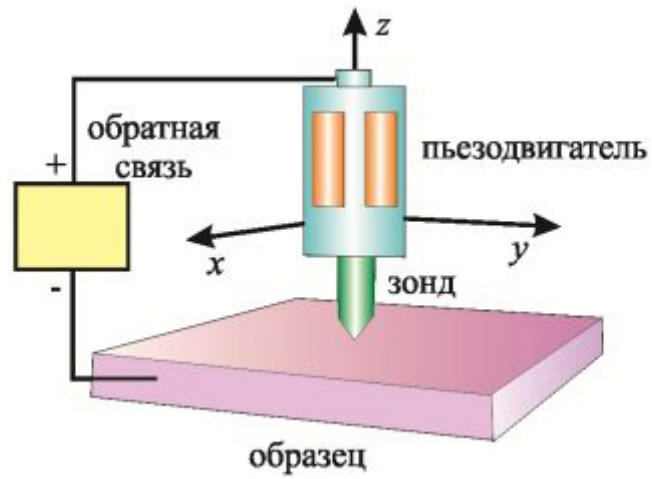


Рисунок 3.1 – Сканирующая туннельная микроскопия



Рисунок 3.2 – Атомно-силовая микроскопия

Матрица $M_{\mu\nu}$ для зонда конечных размеров, характеризуемого радиусом закругления R и удаленного от поверхности образца на расстояние d , как показали Терсов (*Tersoff*) и Хаман (*Hamann*) определяется выражением [148]:

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} k^{-1} \Omega_{\text{зонд}}^{-0,5} R^2 \exp[kR] \psi_\nu(\vec{r}_0), \quad (3.4)$$

здесь $\Omega_{\text{зонд}}$ – объем зонда, k – параметр, зависящий от работы выхода зонда χ и определяемый по формуле:

$$k = \frac{2m\chi}{\hbar}, \quad (3.5)$$

Подставляя выражение (3.4) в (3.2) получим выражение туннельного тока, протекающего между сферическим зондом и плоским образцом:

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \chi^2 \rho(E_F) R^2 k^{-4} \exp[2kR] \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F), \quad (3.6)$$

где ρ – плотность состояний.

Амплитуда волновой функции ψ_ν экспоненциально зависит от радиуса зонда R и величины межэлектродного вакуумного промежутка d [149]:

$$|\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \propto \exp[-2k(R+d)], \quad (3.7)$$

Результирующий ток, в основном, определяется радиусом закругления зонда, толщиной межэлектродного вакуумного промежутка и плотностью состояний на поверхности. Из сказанного вытекает две практически реализуемые разновидности этого метода: 1) исследование морфологии поверхности (собственно сканирующая туннельная микроскопия); 2) идентификации состава поверхности (сканирующая туннельная спектроскопия).

В зависимости от рельефа поверхности применяют две разновидности сканирующей туннельной микроскопии. При перепадах рельефа более одного нанометра целесообразно использовать сканирование поверхности в режиме постоянного тока. Система обратной связи в процессе сканирования образца перемещает зонд по вертикали, поддерживая туннельный ток неизменным. Регистрируемой величиной является перемещение пьезопозиционера микроскопа, преобразуемое в трехмерное отображение поверхности. Метод недостаточно

точен для атомарно-гладких поверхностей. В этом случае необходимо применять метод постоянной высоты. Регистрируемой величиной является туннельный ток, зависящий от толщины межэлектродного пространства.

Туннельная микроскопия активно используется для исследования поверхности полупроводниковых гетерогенных систем с самоорганизованными массивами островковых наноструктур. Наиболее часто эта методика применяется в режиме *ex-situ* [150]. Возможно также встраивание сканирующего микроскопа в вакуумную камеру ростовой установки для исследования поверхности в режиме *in-situ* [151]. Высочайшее разрешение сканирующей туннельной микроскопии позволяет не только измерять размеры нанобъектов, но и определять их кристаллическую огранку.

В диссертационной работе исследование образцов осуществлялось в режиме *ex-situ* на сканирующем туннельном микроскопе Nanoeducator производства NT-MDT. Исследования выполнены автором, прошедшим обучение навыками работы на туннельном микроскопе в институте нанотехнологий концерна «Наноиндустрия» (г. Москва). Рутинные исследования проведены совместно с аспирантом Кулешовым Д.С. в режиме постоянного тока для оценки поверхностной плотности квантовых точек и в режиме постоянной высоты для изучения геометрии отдельных нанобъектов.

Атомно-силовая микроскопия – еще один метод зондовой микроскопии, используемый для исследования морфологии поверхности. Принцип действия основан на анализе силы взаимодействия зонда кантилевера с исследуемым образцом. Атомно-силовой микроскоп изобретен Биннигом (*Binnig*) и Квейтом (*Quate*) [152]. В отличие от сканирующей туннельной микроскопии, атомно-силовая микроскопия позволяет исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Устройство атомно-силового микроскопа проиллюстрировано рисунком 3.2. Получение информации о рельефе поверхности осуществляется измерением изгибов кантилевера с помощью оптической системы регистрации. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от размера кантилевера и кривизны его острия (подробнее см. п. 3.6.1). Разрешение достигает

атомарного уровня по горизонтали и существенно превышает его по вертикали. В зависимости от расстояний от зонда до образца, используемых для получения АСМ-изображений, возможны следующие режимы работы микроскопа: 1) контактный; 2) бесконтактный; 3) полуконтактный.

В контактном режиме расстояние от зонда до образца составляет порядка нескольких десятых нанометров. Зонд находится в механическом контакте с образцом и подвержен действию сил отталкивания. В этом случае взаимодействие между зондом и образцом заставляет кантилевер изгибаться, повторяя топографию поверхности. Топографические изображения обычно получают либо в режиме постоянной высоты, либо в режиме постоянной силы.

Регистрируемая в контактном режиме сила, действующая на зонд атомно-силового микроскопа, оценена Хойбергером (*Heuberger*) [153] в приближении контактной задачи Герца (*Hertz*) [154], пренебрегая межмолекулярным притяжением и адгезионными эффектами. Используя модель сферического зонда радиуса R , контактирующего с плоской поверхностью с силой F можно оценить радиус области контакта a :

$$a = \sqrt[3]{\frac{RF}{K}}, \quad (3.8)$$

Параметр K зависит от модулей Юнга образца $E_{обр}$ и зонда $E_{зонд}$, а также коэффициентов Пуассона $\nu_{обр}$ и $\nu_{зонд}$:

$$K = \frac{4}{3} \left[\frac{1 - \nu_{обр}^2}{E_{обр}} + \frac{1 - \nu_{зонд}^2}{E_{зонд}} \right], \quad (3.9)$$

Деформационная сила, создаваемая в зоне контакта «зонд – образец», зависит от параметра K , характеризующего свойства материалов, геометрии зонда R и податливости образца a :

$$F = \frac{3}{8} K \left[\left(a^2 + R^2 \right) \ln \left(\frac{R+a}{R-a} \right) - 2aR \right], \quad (3.10)$$

Для зонда произвольной формы $f(x)$, воспользовавшись преобразованием Шеддона (*Sheddon*), можно оценить значение силы [155]:

$$F = \frac{3}{2} Ka \int_0^{l_{\text{зонд}}} \frac{x^2 f'(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx, \quad (3.11)$$

В бесконтактном режиме (режиме притяжения) кантилевер с помощью пьезокристалла колеблется над изучаемой поверхностью с амплитудой ~ 2 нм, превышающей расстояние между зондом и поверхностью. Упрощенная теория бесконтактного режима предложена Мартином (*Martin*) [156]. Кантилевер с зондом удален на некоторое расстояние от поверхности образца и раскачивается внешней силой с частотой ω . Используется модель гармонического осциллятора с эффективной массой m^* и коэффициентом жесткости k . В расчетах геометрия кантилевера и зонда такова, что эффективная масса равнялась $m^* = m_{\text{кантил}} + 0,24m_{\text{зонд}}$. Впрочем, дальнейшие рассуждения выполнены в общем виде и не зависят от конкретного значения эффективной массы. Динамическое уравнение движения раскачивающегося зонда под действием внешней силы имеет стандартный вид:

$$m^* \frac{d^2 x_{\text{кантил}}}{dt^2} + \gamma \frac{dx_{\text{кантил}}}{dt} + kx_{\text{кантил}} = F_0 \exp(i\omega t), \quad (3.12)$$

где γ – коэффициент сопротивления среды, F_0 – амплитуда колебаний, задаваемых пьезопозиционером атомно-силового микроскопа. Амплитуда колебаний свободного (нет действия сил со стороны поверхности) кантилевера находится решением дифференциального уравнения (3.12) и определяется соотношением:

$$A(\omega) = x_{\text{кантил}}(t) \exp[-i(\omega t + \phi)] = \frac{F_0}{\gamma \omega_0} \frac{\omega_0 / \omega}{\sqrt{1 + Q^2 \left[\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right]^2}}, \quad (3.13)$$

здесь $\omega_0 = \sqrt{k_{\text{кантил}} / m^*}$ – собственная частота, $Q = m^* \omega_0 / \gamma$ – добротность.

Приближение кантилевера к поверхности на близкое расстояние d приводит к появлению силы взаимодействия, возмущающей колебательный процесс. Отметим, что это расстояние должно быть больше максимально возможной амплитуды раскачивания. Выполнение этого условия позволит сохранить бесконтактный режим работы атомно-силовой микроскопии. Правая часть

уравнения (3.12) должна быть дополнена силой взаимодействия $F(d + x_{\text{кант}})$. Аналитическое решение полученного дифференциального принципиально не возможно даже для явно заданной функции $F(d + x_{\text{кант}})$. Простейший способ решения обозначенной задачи найден Фонтэйном (*Fontaine*) в приближении малой амплитуды колебаний [157]. Разложение силы в ряд ограничивается линейной составляющей:

$$F(d + x_{\text{кант}}) = F(d) + \frac{\partial F}{\partial d} x_{\text{кант}}(t), \quad (3.14)$$

Амплитуда колебаний кантилевера в этом приближения определяется как:

$$A(\omega) = \frac{F_0}{\gamma \omega_0} \frac{\omega'_0(d)/\omega}{\sqrt{1 + Q(d)^2 \left[\omega/\omega'_0(d) - \omega'_0(d)/\omega \right]^2}}, \quad (3.15)$$

здесь использовано следующие обозначения:

$$\omega'_0(d) = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F(d)}{\partial d}}, \quad (3.16)$$

$$Q(d) = Q_0 \frac{\omega'_0(d)}{\omega_0}, \quad (3.17)$$

По изменению амплитуды или сдвигу резонансной частоты колебаний при сканировании определяется сила притяжения и формируется изображение поверхности. Бесконтактный режим часто используется для измерения не морфологии поверхности, а для исследования локальных электрических и магнитных свойств поверхности. Полуcontactный режим аналогичен бесконтактному режиму с тем отличием, что зонд кантилевера в нижней точке колебаний слегка касается поверхности образца. В таком режиме получают наиболее качественные изображения поверхностей, содержащих наноразмерные объекты, в частности квантовые точки [158].

Изучение выращенных наноструктур проводилось к.ф.-м.н. Валовым Г.В., прошедшим обучение в центре подготовки компании НТ-МДТ (г. Зеленоград). Исследования выполнены в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» Южного научного центра РАН на высоковакуумном

атомно-силовом микроскопе Solver HV производства NT-MDT. Атомно-силовые микроскопические исследования применялись для оценки поверхностной плотности массивов квантовых точек и построения диаграмм распределения их по размерам.

3.2.2 Электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия – разновидность электронной микроскопии, предназначенная для исследования морфологии поверхности с использованием сфокусированного электронного пучка [159]. Экспериментальный образец сканирующего электронного микроскопа, позволивший получить достаточно четкое изображение микроструктуры поверхности, создан фон Арденом (*von Ardenne*) [160]. Схема сканирующего электронного микроскопа приведена на рисунке 3.3. Основными компонентами микроскопа являются вакуумная система, электронная пушка, система фокусирующих и управляющих электромагнитных линз, детекторы, система управления параметрами сканирования, система визуализации получаемой информации о структуре поверхности. Управляющая система микроскопа позволяет формировать пучки в диапазоне энергий от 0,3 до 40 эВ, диаметром от 1 нм до 1 мкм, ток пучка от пА до мкА и расходимость пучка от 10^{-4} до 10^{-2} рад. Изображение строится на основе обработки детектированных сигналов: вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение.

Разрешающая способность сканирующей электронной микроскопии во многом определяется минимальным диаметром электронного пучка. Для системы электромагнитных линз с коэффициентом сферической аберрации C_{ab} минимальный диаметр пучка d_{\min} равен [161]:

$$d_{\min} = K\lambda^{\frac{3}{4}} C_{ab}^{\frac{1}{4}}, \quad (3.18)$$

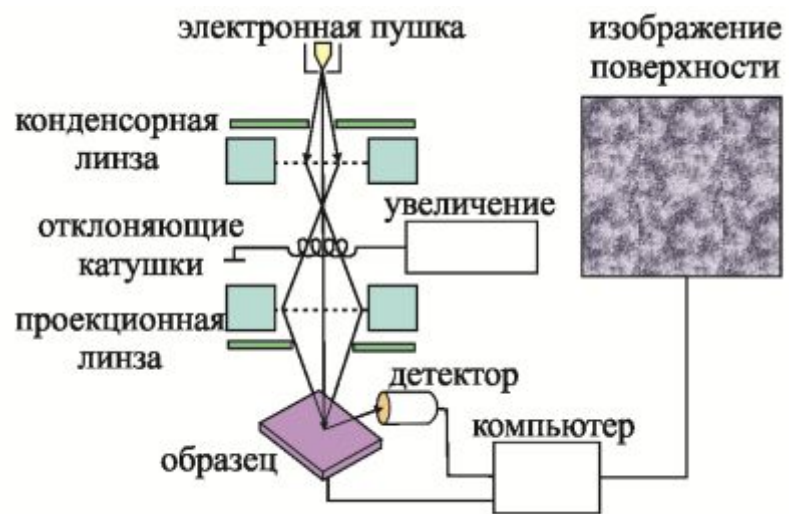


Рисунок 3.3 – Сканирующая электронная микроскопия

При типичных режимах работы сканирующей электронной микроскопии: энергия пучка 20 кэВ, коэффициента абберации 20 мм – диаметр пучка составляет 2 нм. Предельные возможности методики сканирующей микроскопии ограничены объектами с размерами порядка 10 – 20 нм.

Выделяют два режима работы сканирующего электронного микроскопа: топографический и композиционный контраст. Топографический контраст предназначен для получения трехмерного изображения поверхности. Режим композиционного контраста основан на зависимости коэффициента отражения электронов от атомного номера химических элементов. Величина контраста между двумя областями, состоящими из различных материалов с коэффициентами отражениями η_1 и η_2 оценивается выражением [162]:

$$C = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_2}, \quad (3.19)$$

Очевидно, что методика композиционного контраста эффективно работает для элементов с большим различием атомных масс. Для пары алюминий и кремний композиционный контраст равен 6,7%; для пары алюминий – золото контраст достигает 69%. Подчеркнем, что совокупное использование туннельной, атомно-силовой и электронной микроскопии позволяет исследовать объекты с размерами от 0,1 нм до 1 мм.

Изучение морфологии поверхности выращенных фотоэлектрических наноструктур проводилось автором, прошедшим обучение в компании «Системы для микроскопии и анализа» (г. Москва), являющейся авторизованным представителем FEI company по продаже и сервисному обслуживанию микроскопического оборудования в на территории Российской Федерации. Ряд исследований по заданной автором методике выполнены аспирантом Ирха В.А. в центре коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 производства FEI company в режиме высокого вакуума.

Просвечивающая электронная микроскопия – разновидность электронной микроскопии, предназначенная для исследования наноструктуры тонких образцов с использованием прошедшего через них сфокусированного электронного пучка. Создание электронного микроскопа инициировано результатами Руски (*Ruska*) по разработке системы электромагнитных линз. Совместно с Кнолем (*Knoll*), Фритцом (*Fritz*) и Шульце (*Shulze*) построен первый действующий образец просвечивающего электронного микроскопа [163]. Система электромагнитных линз и образец находятся в вакууме. Электронная пушка состоит из источника электронов и конденсорной электромагнитной системы. Пропущенный через тонкий образец пучок последовательно проходит через объектную, промежуточную и проецирующую линзы. Изображение формируется детектором цифрового изображения, транслирующим полученный сигнал на управляющий компьютер.

Предел разрешения просвечивающего микроскопа ограничивается длиной волны ускоренного электрона:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2} \right)}}, \quad (3.20)$$

где m_0 – масса электрона, e – заряд электрона, U – ускоряющее напряжение, c – скорость света в вакууме. Для типичного ускоряющего напряжения 100 кэВ длина волны равняется 0,0037 нм.

Исследование кристаллических тел на просвечивающем электронном микроскопе может проводиться в режимах амплитудного или фазового контраста. При амплитудном контрасте интенсивность дифрагированного пучка зависит от взаимного расположения исследуемой кристаллической плоскости (hkl) и электронного пучка. При углах падения, близких к брэгговскому отражению – амплитуда сигнала максимальна. Плоскости с ориентацией, отличающейся от брэгговского, создают ослабленный по интенсивности сигнал.

Амплитудный контраст в зависимости от положения апертурной диафрагмы может быть светлопольным или темнопольным. Светлопольный контраст

формируется прямым электронным пучком, прошедшим через апертурную диафрагму; темнопольный амплитудный контраст – прошедшим через апертурную диафрагму дифрагированным пучком. Участки (зерна, дефекты) с кристаллической ориентацией близкой к отражающему брэгговскому расположению выглядят в светлопольном изображении темнее. Разориентированные плоскости – светлее. Для темнопольного амплитудного контраста наблюдается обратная картина распределения контраста. Помимо кристаллической ориентации на контраст формируемого изображения влияет атомная масса структурных элементов. Участки кристаллической решетки, образованные атомами большой массы, выглядят темнее.

Фазовый контраст создается при интерференции лучей, прошедших через апертурную диафрагму. При интерференции лучей, например прошедшего и дифрагированного, в изображении наблюдается система параллельных полос, соответствующих системе кристаллических плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Полученное изображение является прямым. Фазовый контраст используется в просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для визуализации дислокаций, границ блоков, зерен, дефектов решетки, а также смачивающих слоев и квантовых точек [164].

Микроскопические исследования выполнены инженером Южного федерального университета (Ростов-на-Дону) Федоренко Г.М. на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G2 Spirit производства FEI с системой предварительного препарирования образцов. Некоторые микроскопические исследования выполнены PhD студентом Гамидовым В.А. в центре микро- и нанотехнологий технического университета г. Ильменау (Германия) на просвечивающем электронном микроскопе TECNAI S20 производства FEI company.

3.2.3 Лазерная конфокальная микроскопия

Рассмотренные микроскопические методы обладают определенными недостатками, не позволяющими, например, использовать их для измерения кратеров, сделанных на мишени при воздействии ионного пучка (подробнее см. п. 3.6.3). Поле зрения атомно-силового микроскопа составляет ограничено размерами 50x50 мкм. Электронная микроскопия не допускает автоматического измерения объемов структурных неоднородностей. Решение подобных задач возможно, используя конфокальный метод получения оптического изображения поверхности, отличающийся достаточным увеличением и высоким качеством трехмерной визуализации морфологии поверхности. Способ конфокальной оптической микроскопии предложен Минским (*Minsky*) в середине прошлого века [165]. Действующий прибор создан Кремерами (*Cremer C, Cremer T*) [166].

В конфокальном сканирующем микроскопе лазерный коротковолновый пучок фокусируется оптической системой линз и диафрагм на локальном участке поверхности исследуемого образца. Отраженный свет собирается объективной линзой. Интенсивность отраженного света регистрируется фотоумножителем. Лучи, находящиеся не в фокусе линзы отсекаются микродиафрагмой, что способствует значительному повышению контраста изображения. Отклоняющая система обеспечивает построчное сканирование поверхности лазерным лучом. В каждой точке сканируемой поверхности отраженный луч фокусируется вертикальным перемещением объектива. Управляющая система записывает информацию об интенсивности отраженного света и координаты положения объектива. Обработка полученных данных преобразуется в контрастное трехмерное изображение рельефа поверхности с максимальной глубиной резкости.

Лазерная сканирующая микроскопия в основном использовалась для определения коэффициентов распыления материалов по методике, описанной в п. 3.6.3. Измерение объемов кратеров, образовавшихся на мишени при действии ионного пучка, проведены в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» Южного научного центра к.ф.-м.н. Валовым на 3D-микроскопе KeyenceVK-9700.

3.3 Методики исследования состава

3.3.2 Оже – спектроскопия

Оже-спектроскопия является одним из физических методов исследования элементного состава поверхности твердых тел [167]. Метод основан на оже-эффекте и заключается в регистрации энергии электронов, эмитированных в результате релаксационных электронных переходов внутри атома. Возбуждение электронов, находящихся на внутренних оболочках атома, осуществляется внешним электроном с энергией 0,1 – 50 эВ. Образовавшаяся вакансия на K уровне заполняется электроном с оболочки M . Избыточная энергия передается внешнему электрону на N -оболочке, что может привести к ионизации атома. Кинетическая энергия эмитированного оже-электрона зависит от положения энергетических уровней и определяется выражением:

$$E_{оже} = E_K - E_M - E_N, \quad (3.21)$$

где E_K – энергия электрона на K -оболочке, E_M – энергия электрона на M -оболочке, E_N – энергия электрона на N -оболочке (оже-электрона).

Энергии отсчитываются от уровня вакуума. Энергия оже-электрона определяется электронной конфигурацией атомов. Вероятность образования оже-электронов зависит от порядкового номера химического элемента (Z) и уменьшается с ростом Z . Оже-электроны эмитируются с приповерхностного слоя толщиной в несколько монослоев, что позволяет использовать этот метод для исследования состава поверхности твердых тел.

Принципиальная схема оже-спектрометра представлена на рисунке 3.4. Типичный рабочий энергетических диапазон находится в пределах 50 – 3000 эВ. Сфокусированный электронный пучок падает на поверхность исследуемого образца. Эмитированные оже-электроны детектируются цилиндрическим анализатором, расположенным вокруг первичного электронного пучка.

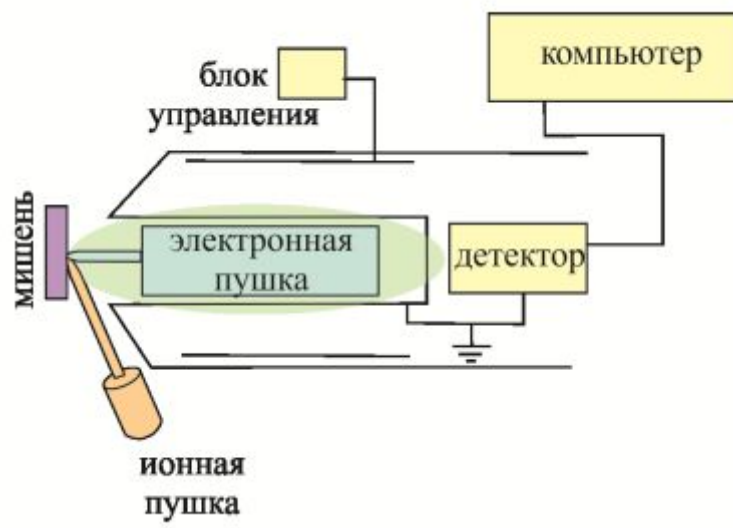


Рисунок 3.4 – Оже-спектроскопия

Детектируемый сигнал усиливается и передается в блок регистрации информации установки. Оже-спектрометр оснащают ионной пушкой, позволяющей проводить глубинное профилирование образца. Метод обладает рядом уникальных возможностей. Анализу подвергаются любые твердые вещества без специальной подготовки: металлы, сплавы, полупроводники, диэлектрики. Возможность проводить послойный анализ материалов с высокой разрешающей способностью по глубине порядка 20-50 Å. Идентифицируются не только отдельные элементы, но и их химические соединения.

Метод Оже-спектроскопии использовался для исследования начальной фазы аstechиометричного распыления модельных двухкомпонентных полупроводниковых материалов. Исследования выполнены к.т.н. Алфимовой Д.Л. на установке JEOL JAMP 9500F Мюнхенского технического университета (Германия).

3.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Комбинационное рассеяние света [168] или в международной терминологии рамановское рассеяние (*Raman scattering*) [169] – неупругое рассеяние оптического излучения, сопровождающееся появлением дополнительных спектральных линий, зависящих от кристаллического строения и состава исследуемого вещества. Метод традиционно используется для исследования фононных процессов в твердых телах [170]. В последнее время получил распространение при изучении экситонных переходов в наногетероструктурах, в том числе и с квантовыми точками [171]. Существует два процесса неупругого комбинационного рассеяния света, называемых стоксова и антистоксова моды. В первом случае падающий фонон с энергией $\hbar\omega_0$ и импульсом $\hbar\vec{k}_0$ рассеивается, образуя новый фонон с энергией $\hbar\omega_{pac}$ и импульсом $\hbar\vec{k}_{pac}$, а также экситон с энергией $\hbar\Omega$ и импульсом $\hbar\vec{q}$. Антистоксов режим характеризуется поглощением экситона с образованием фонона большей энергии. Проведение

низкотемпературных измерений позволяет избавиться от имеющихся тепловых экситонов и проводить измерения только в стоксовой моде.

Подробнее рассмотрим механизм комбинационного рассеяния света в гетероструктурах с квантовыми точками. Падающий энергичный фотон создает электронно-дырочную пару. На втором шаге образуются экситоны с участием фононов. На третьем шаге наблюдается рекомбинация электронно-дырочной пары с образованием фотона меньшей энергии, который считается рассеянным. Теоретически процесс рамановского рассеяния описан в [172], где сечение рассеяния определяется как:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_s}{\omega_i} \frac{e^4}{c^4 m^4} S(\omega), \quad (3.22)$$

где структурный фактор $S(\omega)$ равен:

$$S(\omega) = \sum_f \left| \langle f | \hat{V}_{eff} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega), \quad (3.23)$$

здесь i – начальное состояние, f – конечное состояние, E_i и E_f – энергии в этих состояниях.

Говоров предложил задавать оператор \hat{V}_{eff} в виде [173]:

$$\hat{V}_{eff} = \sum_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha\beta} \hat{c}_{\beta}^{cr} \hat{c}_{\alpha}^{an}, \quad (3.24)$$

где \hat{c}_{β}^{cr} и \hat{c}_{α}^{an} – операторы рождения и уничтожения, α и β – начальное и конечное энергетические состояния. Пренебрегая электронно-дырочным взаимодействием, амплитуда комбинационного рассеяния $\gamma_{\alpha\beta}$ в квантово-размерной системе определяется выражением:

$$\gamma_{\alpha\beta} \sim \langle \alpha | e^{i\vec{q}\vec{r}} | \beta \rangle \vec{e}_i \vec{e}_s + \frac{1}{m} \sum_{\beta'} \frac{\langle \beta | \vec{p}\vec{A}_s | \beta' \rangle \langle \beta' | \vec{p}\vec{A}_i | \alpha \rangle}{E_{\alpha} - E_{\beta} + \hbar\omega_i} + \sum_{\nu\nu'} \frac{\langle \beta | \vec{p}\vec{A}_s | \nu' \rangle \langle \nu' | \hat{V}_{e-e} | \nu \rangle \langle \nu | \vec{p}\vec{A}_i | \alpha \rangle}{(E_{\beta} - E_{\nu'} + \hbar\omega_s)(E_{\alpha} - E_{\nu} + \hbar\omega_i)}, \quad (3.25)$$

Первое слагаемое уравнения показывает нерезонансное рассеяния. Второе и третье слагаемое отражают резонансное комбинационное рассеяния в квантово-размерных гетероструктурах. Большинство экспериментов по измерению комбинационного рассеяния света в гетероструктурах, содержащих встроенные

слои квантовых точек, проведены на материалах Ge-Si [174] и A^3B^5 [175]. Показано, что резонансное комбинационное рассеяние света в гетероструктурах с квантовыми точками позволяет косвенно определить их геометрические размеры и химический состав. Это объясняется локализацией фононного спектра в квантоворазмерном объекте, проявляющегося в образовании мод колебаний с собственным набором частот.

Спектры комбинационного рассеяния экспериментальных образцов измерены к.т.н. Лапиным В.А. на InVia Raman спектрометре производства Renishaw Inc., установленном в объединенном центре нанотехнологий Северо-Кавказского федерального университета (Ставрополь).

3.4 Методики исследования электрических и оптических свойств

3.4.1 Вольт-фарадные измерения

Одним из наиболее распространенных методов определения электрических свойств полупроводниковых материалов является метод вольт-фарадных характеристик или *C-V*-метод [176]. Принцип действия *C-V*-устройства становится понятен из рисунка 3.5.

Метод основан на анализе зависимости емкости МДП-структуры от напряжения на затворе. При экспериментальном измерении вольт-фарадных характеристик МДП-структур важное значение имеет частота измерительного сигнала ω . Это обусловлено временной зависимостью процессов захвата и выброса носителей на более высокие поверхностные состояния. Изменение концентрации свободных носителей заряда в инверсионном слое, характеризующее емкость МДП-системы, происходит за время τ , сравнимое с периодом измерительного сигнала. В зависимости от частоты сигнала различают две разновидности вольт-фарадных измерений: метод высокочастотных *C-V*-характеристик и квазистатический *C-V*-метод.

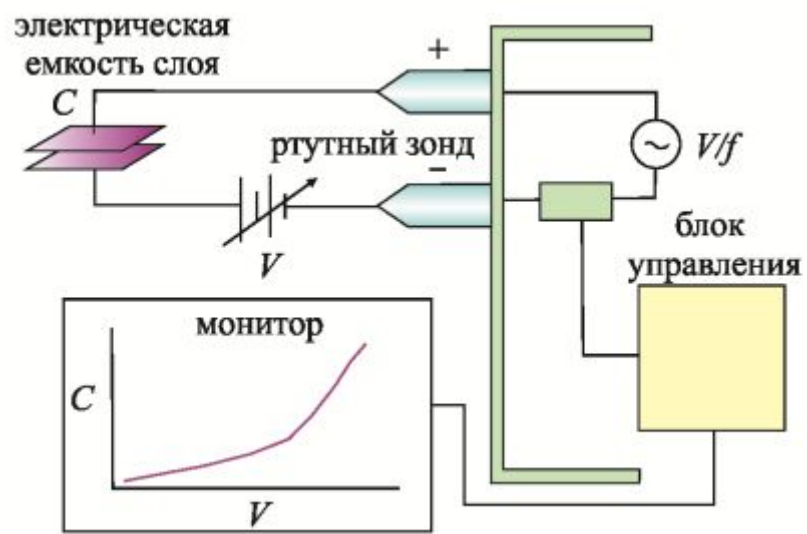


Рисунок 3.5 – Емкостная спектроскопия

Изучение особенностей перезарядки гетеросистем с квантовыми точками, встроенных в архитектуру метал-диэлектрик-полупроводник, при различных напряжениях на затворе могут выступать косвенным методом определения их энергетической структуры. Измеряемая квантово-размерная гетеросистема описывается емкостью C и двумя сопротивлениями R_1 и R_2 . Первое сопротивление является контактным. Второе сопротивление характеризуется собственное сопротивление образца. Измеряемый образец подключается к источнику постоянного тока и модулирующему источнику переменного напряжения с циклической частотой ω . Блок усилителей и система управления служат для измерения и обработки сигнала. Измеряемыми величинами являются R_1 и $1/i\omega C$. Величина изменение тока δI при смещении напряжения на δU определяется выражением:

$$\delta I = \frac{1}{Z} \delta U, \quad (3.26)$$

где $Z = R_1 + \frac{1}{i\omega C}$ – импеданс системы. Полученное выражение можно записать в явной комплексной форме:

$$\delta I = \frac{R_1 \delta U}{R_1^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} + i \frac{\frac{1}{\omega C} \delta U}{R_1^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}}, \quad (3.27)$$

В работе [177] показано, что для корректного определения емкость структуры, содержащей квантовые точки, необходимо подбирать частоту модулирующего сигнала и температуру измерений, так чтобы выполнялось следующее условие $R_1 \ll \frac{1}{\omega C}$. В этом случае изменение мнимой части тока будет линейно зависеть от частоты ω , электрической емкости системы C и величины шага напряжения δU . При достижении напряжения на затворе, сравнимом с энергией квантования будут наблюдаться пики перезарядки через дискретные энергетические уровни.

Вольт-фарадные измерения выполнены автором в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» при методической поддержке аспиранта Яковлевым В.А. на установке, разработанной Институтом физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (Минск).

3.4.2 Фотолюминесценция

Одним из методов исследования оптических свойств полупроводниковых микро- и наноструктур является метод фотолюминесценции [178]. Тип зонной структуры полупроводников и параметры, описывающие зонную структуру, являются основными характеристиками, определяющими оптические, электрофизические и фотоэлектрические свойства. Поэтому знание параметров зонной структуры и законов их изменения при различных внешних воздействиях является важной метрологической задачей. Сущность измерительного процесса иллюстрируется рисунком 3.6.

Спектры фотолюминесценции обычно измеряются в диапазоне 190-5000 нм. Исследуемый образец полупроводниковой структуры помещается в оптический дьюар. В качестве источника возбуждающего оптического излучения используется инжекционный лазер. Возбуждение осуществляется со стороны фронтального слоя.

С помощью собирающей линзы лазерный пучок фокусируется на образец. Излучение фотолюминесценции в направлении, перпендикулярном плоскости, образца с помощью линзы через отсекающий лазерное излучение фильтр фокусируется на входную щель монохроматора и далее через выходную щель монохроматора – на фотодетектор. Данные с блока управления лазерными диодами, фотодетектора и монохроматора поступают на компьютер.

Фотолюминесценция наиболее широко используемый метод исследования гетероструктур, содержащих квантовые точки. Высокоэнергетичный фотон возбуждает электронно-дырочную пару. Генерация носителей заряда чаще всего наблюдается в окружающей квантовую точку матричном материале. При энергиях меньше ширины запрещенной зоны базового материала возможна генерация и внутри квантовой точки. Вероятность последнего процесса низка из-за большого различия объемов, занимаемых квантовыми точками и матричным материалом.

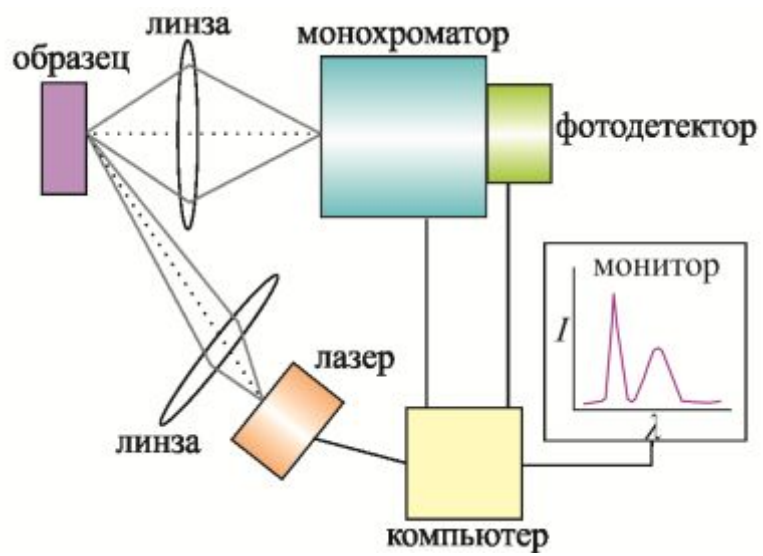


Рисунок 3.6 – Фотолюминесцентные исследования

Образовавшиеся носители заряда занимают низшие энергетические уровни. Релаксационный процесс, описывающий потерю энергии носителей заряда, известен как эффект фононного бутылочного горла (*phonon bottleneck effect*) [179]. Однако этот эффект остается еще предметом научных дискуссий [180]. Независимо от механизма релаксационного процесса, электронно-дырочная пара через некоторое время рекомбинирует. Результатом рекомбинации является генерация фотона с энергией равной разности энергий низших электронных и дырочных состояний. Описанный физический процесс отражается на спектре фотолюминесценции в виде хорошо детектируемого пика. Различимость пика определяется температурой измерений, а его размытие зависит от разброса массива квантовых точек по размерам.

Фотолюминесцентные измерения выполнены в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» Южного научного центра РАН аспирантом Блохиным Э.Е. на установке, созданной в институте физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (Минск).

3.5 Методики исследования фотоэлектрических свойств

3.5.1 Вольт-амперные измерения

Данные вольт-амперных измерений фотоэлектрических преобразователей позволяют оценить качество и эффективность преобразования солнечной энергии. Измерения обычно проводят методом сравнения с параметрами калиброванного контрольного фотопреобразователя на имитаторе солнечного излучения [181]. К важнейшим условиям, влияющим на результат измерений, относятся температура образца и спектральный состав излучения. Измеренная вольт-амперная кривая позволяет определить ток короткого замыкания $I_{кз}$, напряжение холостого хода $U_{хх}$, максимальную мощность P_{max} , фактор заполнения ff и коэффициент полезного действия η . Описание названных параметров и используемые для их определения формулы приведены ранее в п. 1.1.1.

Процесс измерения вольт-амперной характеристики на имитаторе солнечного излучения проводится по следующему алгоритму [182]. Схема имитатора показана на рисунке 3.7. Источник питания формирует и активно контролирует световой импульс лампы-вспышки по форме) и интенсивности. Схема развертки по напряжению вырабатывает двухполярные импульсы напряжения, вызывающие протекание тока через тестируемый фотопреобразователь. Емкость C_1 , заряжается вначале до положительного напряжения $V_{\text{прям}}$. Затем она перезаряжается до отрицательного напряжения $V_{\text{обр}}$. Перезаряд емкости C_1 осуществляется путем подключения к ней емкостей C_2 и C_3 через сильноточный электронный коммутатор. Во время перезаряда емкости C_1 производится процедура измерения и записи вольтамперной характеристики солнечной батареи: темновой характеристики от начального момента времени t_0 до момента поджига первой из ламп t_1 ; световой характеристики в интервале плато импульса света.

Измерительный блок регистрирует значения напряжений и токов от тестируемого и значение фототока от калиброванного контрольного фотопреобразователя. На основании полученных данных строятся темновая и световая вольт-амперные характеристики.

Измерения вольт-амперных характеристик экспериментальных образцов фотоэлектрических преобразователей проведены к.ф.-м.н. Пащенко А.С. в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» Южного научного центра РАН на установке производства Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе.

3.5.2 Спектральные исследования внешнего квантового выхода

Спектральные исследования внешнего квантового выхода позволяют косвенно судить о генерационно-рекомбинационных процессах и механизмах транспорта носителей заряда в фотоэлектрических преобразователях [183].

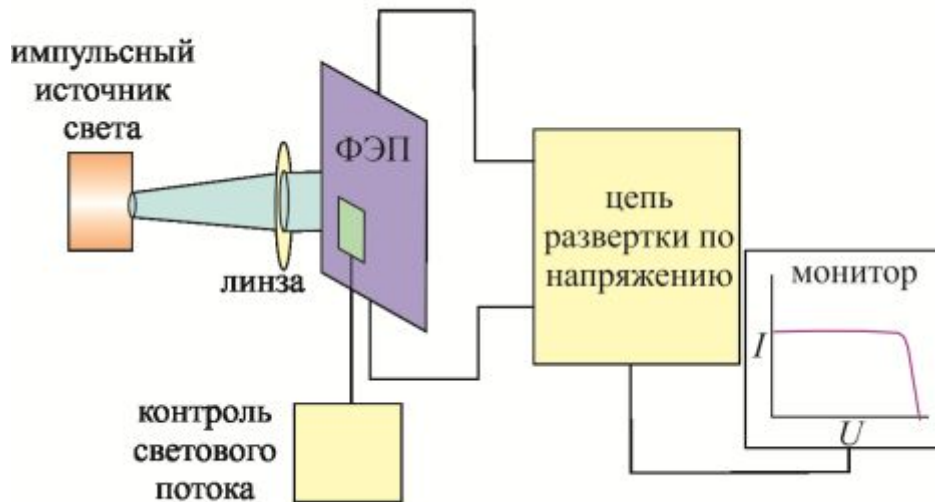


Рисунок 3.7 – Схема имитатора солнечного излучения

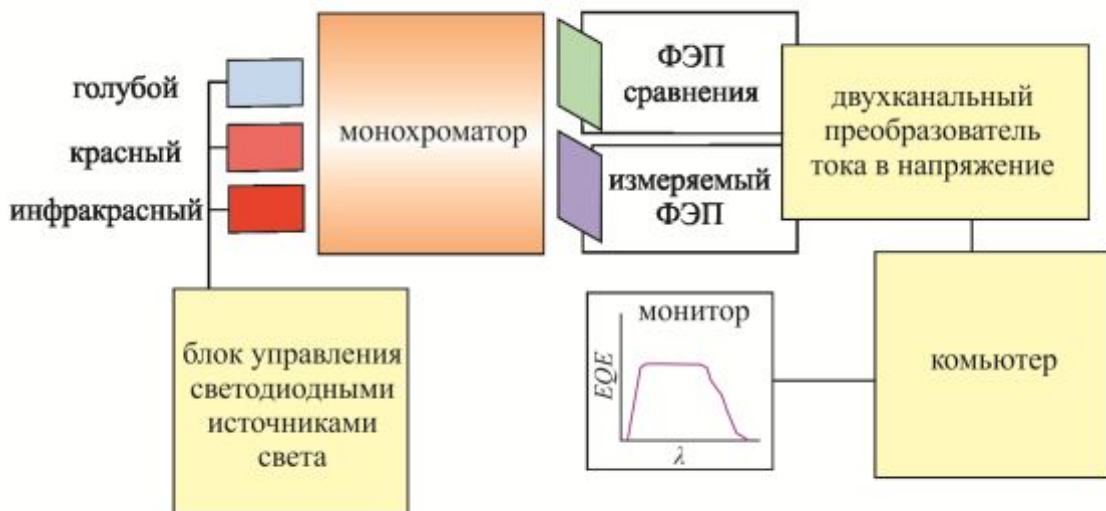


Рисунок 3.8 – Схема устройства для измерения спектральных характеристик фотопреобразователей

Под внешним спектральным квантовым выходом понимают отношение числа сгенерированных фотопреобразователем носителей заряда перешедших во внешнюю цепь к числу поступивших фотонов, приходящихся на единичный спектральный диапазон.

Схема измерительного устройства для исследования спектральных характеристик фотопреобразователей показана на рисунке 3.8 [184]. Устройство состоит из аналого-цифрового преобразователя, цифрового микроконтроллера, контрольных вольтметров и источника варьируемого напряжения смещения. Возможно проведение измерений при прямом и обратном напряжениях смещения. Измерительный тракт включает в себя два согласованных по характеристикам канала усиления – один для работы с контрольным фотоприемником, другой – для работы с исследуемым фотопреобразователем. Сигналы от контрольного фотоприемника и исследуемого элемента поступают на преобразователи ток-напряжение и селективные трехдиапазонные усилители. Измеренные значения преобразуются в спектральную зависимость внешнего квантового выхода.

Спектральные исследования фотоэлектрических преобразователей выполнены к.ф.-м.н. Пащенко А.С. в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» Южного научного центра РАН на установке, разработанной в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе.

3.6 Оригинальные методики

3.6.1 Методика восстановления реальных размеров наноструктур

Восстановление реальной формы и размеров нанообъектов по АСМ-изображениям осуществляется с использованием различных методов деконволюции. Известен математический метод восстановления исходной формы АСМ-поверхности по известной форме зонда, и наблюдаемой при АСМ-исследованиях свертке этих функций, исторически позаимствованный из теории

управления электрическими сигналами. Исследователи Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского под руководством Бухараева провели теоретическое обоснование методики деконволюции АСМ-изображений, показали практическую непригодность стандартной математической процедуры восстановления одной из функций свертки (функции поверхности) при использовании компьютерных численных методов и предложили оригинальный метод численной деконволюции экспериментально полученного АСМ-профиля с помощью инвертированного зонда [185]. Сходный алгоритм деконволюции АСМ-изображений был предложен Маржевским (*Marczewski*) и Хигашиитани (*Higashitani*) [186].

Однако за видимой простотой алгоритмов и доступностью программных средств деконволюции скрывается ряд нерешенных проблем. Во-первых, практически все разработчики методов деконволюции использовали либо модельные АСМ-зонды (пирамидальные, пирамидальные с полусферической вершиной), либо восстанавливали форму зонда с использованием калибровочных решеток (например, достаточно дорогостоящих трапециевидных по ГОСТ Р 8.644-2008). Во-вторых, существующие программы деконволюции ориентированы на восстановление поверхности полусферических и каплеобразных нанообъектов, и, как показала практика, проведенная с помощью этих программ деконволюция АСМ-профилей квантовых точек не приводит к восстановлению исходной формы поверхности квантовых точек. В-третьих, программы деконволюции работают с АСМ-изображениями микроскопов определенных марок, и их исходный код недоступен для внесения изменений.

В связи с вышесказанным нами разработана методика определения реальных размеров и формы квантовых точек по данным АСМ-исследований [187]. Сущность методики деконволюции для одномерного случая проиллюстрирована рисунком 3.9. Здесь S – реальный профиль поверхности КТ, $T^*(i)$ – профиль инвертированного зонда, $I(i)$ – измеренный АСМ-профиль КТ, $Z(i)$ – профиль поверхности КТ после деконволюции. Профиль поверхности КТ получают в контактном режиме атомно-силовой микроскопии. Используя

программные возможности атомно-силового микроскопа по измерению рельефа КТ вдоль выделенного направления, получают одномерный массив поверхности $I(i)$, заданный в интервале $[x_{min}, x_{max}]$ и состоящий из N элементов. Расстояние между ячейками в массиве $I(i)$ постоянно и равно $dx(I) = x_{i+1} - x_i = (x_{max} - x_{min})/N$. Положение системы отсчета Ox выбирают таким образом, чтобы левая граница интервала $[x_{min}, x_{max}]$ лежала в начале координат ($x_{min}=0$) и наименьшая точка АСМ-профиля находилась на оси Ox ($I(i)_{min}=0$).

Профиль АСМ-зонда измерялся на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения. Полученное СЭМ-изображение зонда преобразуют в график функции $T(x)$, масштаб которого согласован с масштабом АСМ-изображения. Функцию $T(x)$ представляют в виде одномерного массива $T(i)$, состоящим из M элементов с шагом между ячейками $dx(T)$.

Инвертированный зонд с вершиной на оси Oy описывается дискретным выражением $T_0^*(i) = -T(i) - C_0$. Здесь C_0 – некоторая положительная константа, выбираемая так, чтобы вершина инвертированного зонда $T_0^*(i)$ лежала ниже оси Ox выбранной системы отсчета, или, иными словами, ниже наименьшей точки АСМ-профиля нанобъекта.

Процесс деконволюции заключается в сканировании АСМ-профиля квантовых точек $I(i)$ последовательно перемещаемым инвертированным зондом $T^*(i)_j$. Общее количество перемещений равно N . На каждом j -ом шаге перемещения определяется массив $T^*(i)_j$, который описывает новое положение инвертированного зонда. Точка касания x^* движущегося зонда $T^*(i)_j$ с поверхностью $I(i)$ и деконволюционная кривая $Z(i)$ может быть найдена из уравнения $Z(i) = \min[I(i) - T^*(i)_j]$. Положение вершины перемещающегося инвертированного зонда описывает восстановленный профиль $Z(i)$.

Исследование топографии поверхности полученных наноструктур InAs/GaAs проводили на атомно-силовом микроскопе Solver HV в контактном режиме, используя зондовые датчики CSG01 с радиусами закругления $R_1=10$ нм, $R_2=20$ нм, $R_3=30$ нм, $R_4=50$ нм, $R_5=100$ нм.

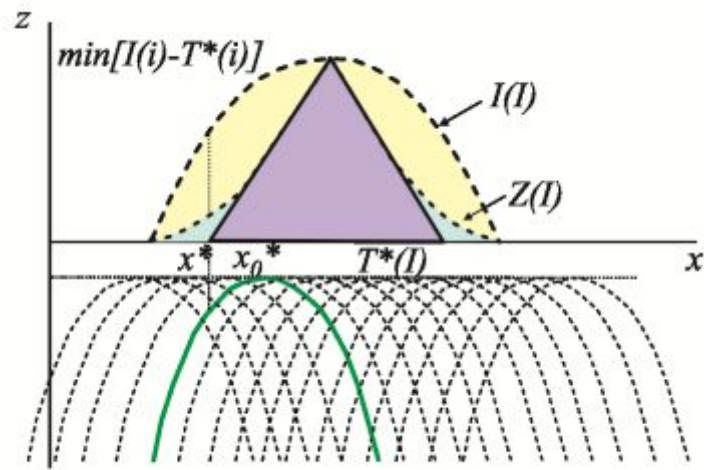


Рисунок 3.9 – Схема деконволюции АСМ-профиля КТ

Полученные АСМ-изображения обрабатывались в программе Image Analysis 2.1.2. Радиусы закругления острий R_i измерялись на растровом электронном микроскопе Quanta 200 в следующих условиях: режим сканирования – высокий вакуум, информационный сигнал – вторичные электроны, рабочее расстояние – 12 мм, положение зондового датчика – перпендикулярно направлению падения первичного электронного пучка, увеличение – 100 000 \times , время сканирования – 120 с. Зонды на СЭМ-изображениях с помощью программ векторной графики преобразовывали в кривые, характеризующие форму поверхности зонда. На основании этих данных определялся одномерный массив численных данных, описывающий поверхность зонда $T(i)$ [188].

Одним из важнейших требований, предъявляемых к АСМ-изображениям, которые будут подвергаться процедуре деконволюции, является необходимость создания на каждом шаге сканирования контакта зонда с исследуемым нанообъектом только в одной точке. Экспериментально установлено, что для обеспечения выполнения указанного требования при использовании зондовых датчиков типа CSG01 с радиусами закругления $R_i=(10-100)$ нм на микроскопе Solver HV необходимо сканировать квантово-размерную структуру InAs-QD/GaAs в следующих условиях: режим сканирования – контактный в вакууме $P = 10^{-3}$ Па, система термостатирования включена $T = (24 \pm 0,1)$ °С, размер предварительной области сканирования – 50 \times 50 мкм, размер области сканирования КТ – 1 \times 1 мкм, количество точек сканирования – 512 \times 512, коэффициент усиления обратной связи – 0.5, скорость перемещения зонда – 0,3 мкм/с. По профилю квантовой точки находили одномерный массив $I(i)$, описывающий ее поверхность.

Размеры нанообъектов, измеряемые методом контактной атомно-силовой микроскопии, содержат погрешности, обусловленные конволюцией, что приводит к завышению наблюдаемых размеров КТ и, как следствие, к неверной оценке спектрального диапазона поглощения. Для решения этой задачи были проведены АСМ-исследования островковых наноструктур, имеющих различные размеры оснований, с использованием зондов с радиусами закругления от 10 до 100 нм.

Обработывая полученные результаты, можно вывести простое эмпирическое правило: различие непосредственно наблюдаемых с помощью АСМ размеров оснований КТ ($a_{изм}$) и их истинных размеров ($a_{реал}$) коррелирует с размерами радиуса острия R , при этом погрешность Δa составляет примерно четверть радиуса закругления ($\Delta a \sim R/4$). Для оперативного контроля реальных размеров КТ целесообразнее использовать калибровочные графики, показанные на рисунке 3.10.

3.6.2 Методика создания прецизионных АСМ-зондов

Пространственное разрешение и воспроизводимость результатов атомно-микроскопических исследований определяется радиусом закругления, формой и механической прочностью используемых зондов. Промышленно изготавливаемые зонды имеют пирамидальную форму с радиусом закругления острия, превышающим 10 нм. Эта особенность накладывает принципиальные ограничения на возможность исследования нанометрового рельефа поверхности. Ограниченные квантовые точки и наноразмерные поры – сложные объекты атомно-силовых микроскопических исследований. Прикрепление нанотрубок к острию стандартного АСМ-зонда значительно повышает разрешающую способность [189]. Однако процедура воспроизводимого прикрепления нанотрубок не совершенна [190].

Нами разработана методика электронно-стимулированного наращивания углеродных наноострий на стандартные зонды атомно-силовых микроскопов [191]. Электронно-стимулированный процесс выращивания острийных наноструктур заключается в управляемом осаждении атомов ростового вещества, образующихся при разложении адсорбированных молекул прекурсора электронным пучком [192]. Указанный метод допускает получение наноструктур различных материалов.

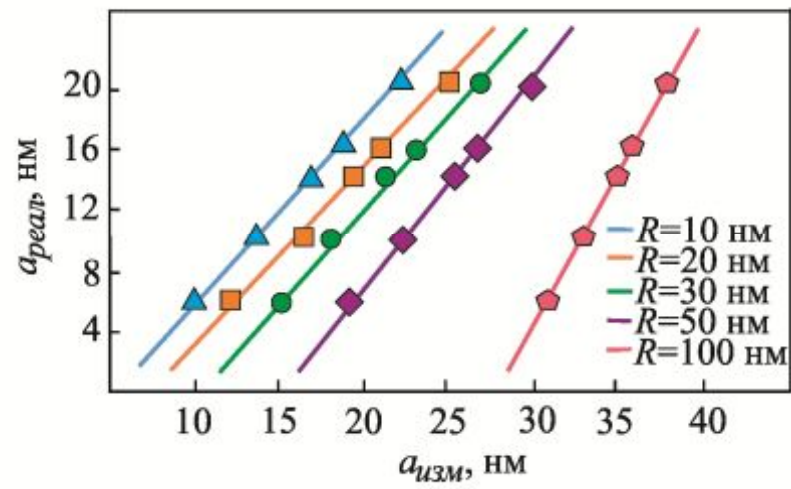
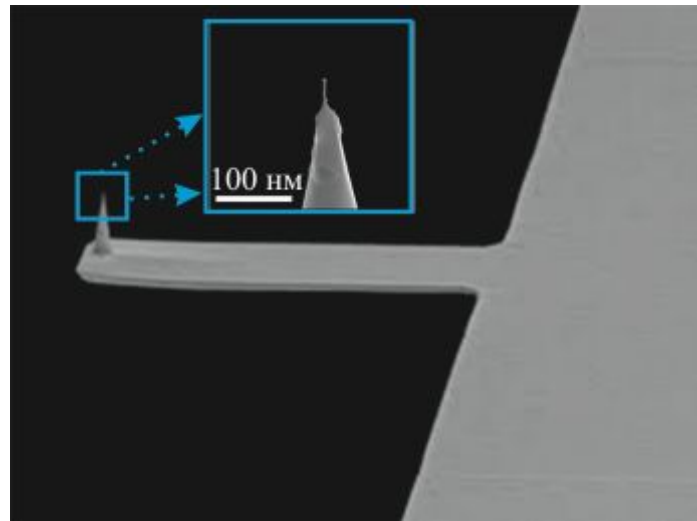


Рисунок 3.10 – калибровочная зависимость реальных размеров островковых наноструктур от АСМ-измеренных размеров

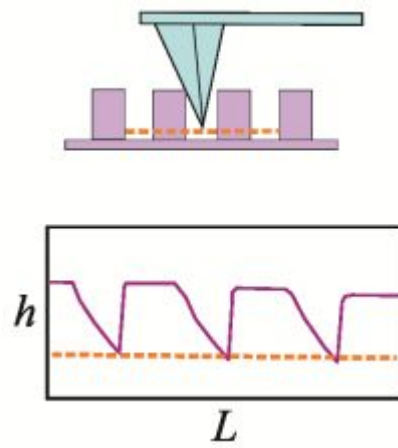
Создание золотых острий проводят из золотосодержащего диметил-ацетилацетоната $(\text{CH}_3)_2\text{Au}$ [193]. Платиновые объекты выращивают из циклопентадиметил-тиметила платины $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}$ [194]. Вольфрамовые острия получают из гексакарбонила вольфрама $\text{W}(\text{CO})_6$ [195].

Разработанная методика выращивания углеродных наноострий используется без введения специального газа-прекурсора в рабочую камеру. Ростовой процесс осуществляется на сканирующем электронном микроскопе, например, СЭМ Quanta 200. Нами теоретически показано, что при остаточном давлении в камере 10^{-3} Па концентрация углеродсодержащих молекул достаточна для выращивания нескольких десятков углеродных острий высотой до 0,1 мкм и диаметром 10 нм [196-198]. Достоинством углеродных острий является устойчивость к воздействию высоких температур и химически активных веществ. Экспериментальным путем нами установлено, что выращивание углеродных острий диаметром до 10 нм необходимо проводить в следующих условиях: ускоряющее напряжение 30 кэВ, уровень фокусировки луча 1 спот (< 3 нм), ток пучка 50 мкА, время нахождения электронного луча в одной точке – не более 8 секунд [199]. Результат применения методики электронно-стимулированного роста для создания улучшенных атомно-силовых сенсоров показан на рисунке 3.11,а. Микрофотография показывает внешний вид стандартного кантилевера атомно-силового микроскопа NSG-10. Вставка к рисунку демонстрирует зонд с наращенным острием. Видно, что радиус закругления полученного острия более чем в три раза лучше радиуса исходного зонда.

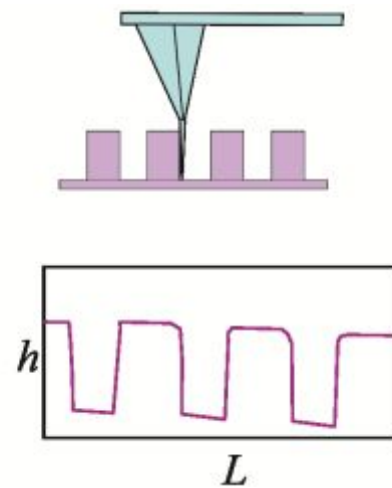
Еще одно преимущество прецизионных зондов поясняют рисунки 3.11,б и 3.11,в, отражающие результат сканирования калибровочной решетки TGZ2 с высотой ступени 110 ± 2 нм и периодом $3 \pm 0,05$ мкм. Изображение на рисунке 3.11,б показывает одностороннюю не проработанность рельефа, обусловленную пирамидальной формой и большими размерами стандартного зонда. Информация о структуре нанообъекта в направлении сканирования при углах больше 56° остается не выясненной.



а)



б)



в)

Рисунок 3.11 – Вискерный АСМ-нанононд (а);
схематический результат сканирования: стандартным зондом (б)
и модифицированным нанонондом (в)

Применение зондов с наносостриями улучшает точность проработки сканированной поверхности, что видно из рисунка 3.11,в и позволяет исследовать объекты с проявлением вертикальных деталей с наклоном до 89° . Другой важный пример прикладного использования разработанной методики заключается в том, что граница квантовых точек при использовании созданных зондов прорабатывается лучше. Измерение латеральных размеров проводится более точно.

Отметим, что совместное использование методики деконволюции АСМ-изображений (см. п. 3.6.1) и методики электронно-стимулированного получения nanoострий с предельно малым радиусом закругления позволяет повысить разрешение атомно-силового микроскопа, приблизившись к возможностям сканирующей туннельной микроскопии (см. п. 3.2.1). Эффект электронно-стимулированного роста использован нами также для маркирования поверхности, исследуемой современными зондовыми методами (атомно-силовая, туннельная, электронная) сканирующей микроскопии [200].

3.6.3 Методика измерения коэффициентов распыления

Скорость ионно-лучевой кристаллизации, как это будет показано в главе 4, определяется массопотоком распыленного материала, который характеризуется коэффициентом распыления Y . Для создания сверхмалых скоростей роста на подложке (доли монослоя в секунду) необходимо обеспечить условия реализации минимальных коэффициентов распыления. Для нахождения коэффициентов распыления обычно используют прецизионное взвешивание или измерение высоты ступеньки маскированного слоя на подложке (подробнее см. п. 1.3.3).

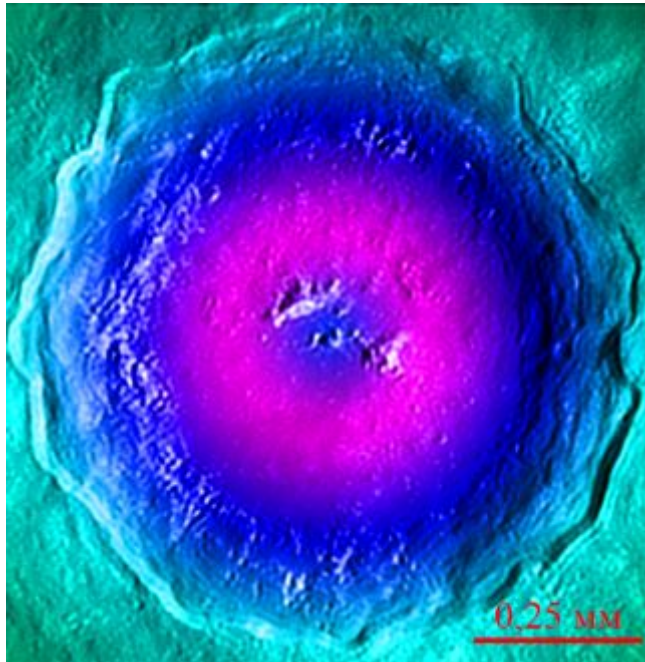


Рисунок 3.12 – Измерение объема кратера, используя сканирующую лазерную микроскопию

Нами предложено измерять объем образовавшегося на мишени кратера, что в совокупности с данными о токе аргонового пучка и плотности материала позволяет рассчитать коэффициент распыления Y по формуле:

$$Y = \frac{eN_A\rho}{Mt}V, \quad (3.28)$$

где e – заряд электрона, N_A – число Авогадро, ρ – плотность, M – молярная масса, I – сила тока пучка, t – время распыления, V – объем образовавшегося кратера.

Оптическая и электронная микроскопия не могут быть использованы для измерения объема V . Атомно-силовая микроскопия не позволят измерять объекты с размерами более 50x50 мкм. Идеальным вариантом решения этой задачи является лазерная сканирующая микроскопия.

Встроенное программное микроскопа Keyence VK-9700 автоматически рассчитывает объем кратера. Изображение пример измерения типичного кратера показаны на рисунке 3.12. Отметим, что результаты измерения коэффициента распыления арсенида галлия аргоновым пучком при нормальном падении представлены в трех работах (см. п. 1.3.5). Однако для распыления материала на подложку нормальное падение пучка непригодно. Необходимы данные о распылении материала под другими углами. В следующей главе обсуждается применение разработанной методики и ее сравнение с результатами традиционной методики измерения коэффициентов распыления модельных материалов (Si, Ge, GaAs, InAs) – по высоте ступеньки маскированной области подложки, определенной по данным сканирующей электронной микроскопии.

3.7 Выводы по главе 3

1. Представлены требования и приведено описание используемых исследовательских методик. Для исследования морфологии выращиваемых наноструктур использовались туннельная, атомно-силовая и электронная микроскопии. Исследование состава проводилось с применением

Оже-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Электрические и оптические свойства изучались с помощью фотолюминесцентных и вольт-фарадных измерений. Характеристики опытных образцов фотоэлектрических устройств с промежуточной подзоной изучались на имитаторе солнечного излучения и установке измерения спектральной зависимости внешнего квантового выхода.

2. Предложена методика электронно-стимулированного наращивания углеродных nanoострий на стандартные зонды атомно-силовых микроскопов с радиусами закругления менее 10 нм. Экспериментальным путем установлено, что выращивание углеродных острий диаметром до 10 нм необходимо проводить в следующих условиях: ускоряющее напряжение 28 – 30 кэВ, уровень фокусировки луча порядка 2 – 3 нм, ток пучка 45 – 50 мкА, время нахождения электронного луча в одной точке – не более 8 секунд. Эффект электронно-стимулированного роста использован нами также для маркирования поверхности, исследуемой современными методами сканирующей микроскопии.

3. Разработана методика определения коэффициентов распыления модельных полупроводниковых материалов ионами аргона низких энергий ($E_{Ar^+} = 100 - 300$ эВ) путем измерения объема образующихся на поверхности мишени кратеров, используя сканирующую конфокальную микроскопию.

ГЛАВА 4 ФОРМИРОВАНИЕ МАССОПОТОКА РОСТОВОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

4.1 Коэффициенты распыления модельных материалов

4.1.1 Энергетическая зависимость

Ростовой массопоток в методе ионно-лучевой кристаллизации формируется распылением поверхности мишени ускоренными ионами. Ионные пучки легче создать и удобнее управлять их геометрическими и энергетическими характеристиками. Использование ионных пучков инертных газов позволяет предотвращать химическое взаимодействие бомбардирующих частиц с мишенью.

Коэффициент распыления Y является наиболее важным параметром, характеризующим рассматриваемый физический процесс. Он показывает среднее число атомов, выбитых из мишени одним ионом. Параметр Y зависит от морфологии мишени, ее состава, энергии и угла падения бомбардирующих частиц. Наиболее исследованы процессы распыления аморфных и поликристаллических мишеней. Результаты исследований монокристаллических мишеней достаточно разрозненны по диапазонам энергий и используемым материалам (см. п. 1.3.5). Это, по-видимому, связано с неудовлетворительными вакуумными условиями и особенностью экспериментов, использующих катодный метод получения ионных пучков.

Определение коэффициентов распыления проводилось по разработанной методике, изложенной в п. 3.6.3. Ток пучка составлял 120 мкА; диаметр пучка – 1,2 см. Время воздействия ионным пучком на мишень выбиралось равным 3 минуты. Это позволило снизить влияние формирования рельефа на процесс распыления. Подробнее этот вопрос обсуждается в п. 4.2.1.

Выбор сверхмалых плотностей тока обусловлен необходимостью достижения минимальных скоростей распыления в доли монослоя в секунду. Измерение объема образовавшихся кратеров проводилось на лазерном

сканирующем конфокальном микроскопе. Коэффициент распыления рассчитывался по формуле (3.34). Ускоряющее напряжение, определяющее энергию ионов, варьировалось в диапазоне от 100 до 500 В. Энергия ионов в 100 эВ близка к пороговым значениям энергии распыления. Использование меньших энергий приводит к невоспроизводимому и слабо управляемому процессу распыления. Для получения наноструктур разрабатываемым технологическим способом использование ионов с энергией больше 500 эВ не требуется из-за высоких коэффициентов распыления.

Эксперименты при заданном ускоряющем напряжении повторялись трижды для получения статистически подтвержденных результатов. В таблице 4.1 представлены данные о значении измеренных объемов кратеров при распылении аргоновым пучком энергией 100 эВ мишеней модельных материалов – кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия. Мишенями выступали монокристаллические подложки с кристаллографической ориентацией (100). Подготовка мишеней проводилась по методике, изложенной в п. 2.6.1. Энергетическая зависимость коэффициентов распыления измерялась с шагом 50 эВ. Полученные данные для выбранных модельных материалов приведены на рисунке 4.1.

Распыления кремния при низких энергиях происходит с малыми скоростями. Найденные коэффициенты распыления достаточно сильно отличаются от ранних данных полученных Вольским (*Wolsky*) [119]. По-видимому, это связано с использованием им плохо контролируемого прямого плазменного разряда. Результаты работы [120] коррелируют с нашими измерениями. Однако, при энергиях близких к 500 эВ наблюдается незначительное расхождение. Это может быть вызвано различием в методиках измерения коэффициента распыления. Нами использован метод распыления по оценке потери материала подложки. Авторы использовали метод взвешивания подложки до и после осаждения. Отметим, что при используемых в дальнейшем энергиях ионов до 300 эВ такое расхождение весьма незначительно.

Таблица 4.1 – Пример определения коэффициента распыления при нормальном падении аргонового пучка энергией 100 эВ

Параметр	Кремний (Si)	Германий (Ge)	Арсенид галлия (GaAs)	Арсенид индия (InAs)
E_{Ar^+} 100 эВ				
V_1 мм ³	0,326	1,071	1,923	5,524
V_2 мм ³	0,338	1,064	1,934	5,525
V_3 мм ³	0,333	1,068	1,931	5,534
$\langle V \rangle$, мм ³	0,332	1,068	1,929	5,528
Y	0,07	0,21	0,18	0,42

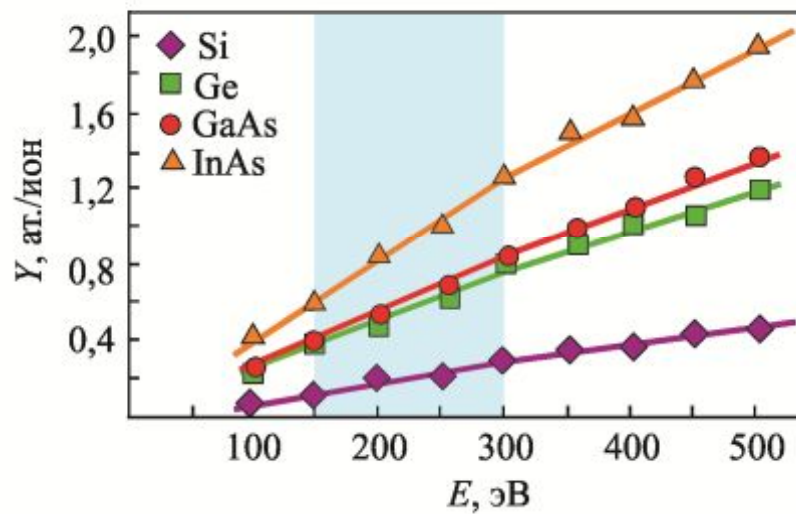


Рисунок 4.1 – Коэффициенты распыления модельных материалов

В особенности это касается используемых нами в дальнейшем критически низких скоростей распыления.

Кристаллический германий распыляется примерно в два раза интенсивнее, чем кремний. Прослеживается почти линейная зависимость коэффициента распыления от энергии ионов аргона. Для германия полученные данные хорошо согласуются с результатами рисунка 1.13. Это объясняется схожестью условий эксперимента, проявляющейся в использовании низких плотностей тока ионного пучка. Видно, что в интервале от 100 до 300 эВ коэффициент распыления германия меньше единицы. Это указывает на возможность создания малых скоростей германиевого массопотока при ионно-лучевой кристаллизации.

Энергетическая зависимость распыления арсенида галлия схожа с аналогичной зависимостью германия. Это обусловлено близкими значениями усредненной массы атомов, образующих этот двухкомпонентный полупроводник. Полученные экспериментальные данные в диапазоне 200 – 400 эВ не выявили крутого перегиба кривой, как это наблюдалось в работе [201]. Вероятно в данных Комаса и Купера (*Comas, Cooper*) присутствует некоторая метрологическая погрешность, обусловленная либо скачком тока плазменного разряда, либо использованием не совсем хорошо препарированных подложек.

Данные по распылению арсенида индия при различных энергиях ионного пучка коррелируют с данными единственной работы [126]. Небольшое (не более 5%) различие можно объяснить использованием нами пучков большого диаметра ($d \sim 1,2$ см) и низких скоростей распыления. Напротив, авторы упомянутой работы использовали пучки диаметром около 1 мм с высокой плотностью тока. В экспериментах они наблюдали образование центрального пирамидального островка, который вероятно экранировал подложку от этой части распыляемого потока. Кроме того, использовались различные методики измерения коэффициента распыления. Нами применялась методика измерения объема кратера, в работе [126] – измерялась высота ступеньки, образовавшейся при экранировании части подложки.

Выполненные эксперименты позволили определить коэффициенты распыления модельных полупроводниковых материалов (Si, Ge, GaAs, InAs) для нормально падающего ионного пучка низкой энергии ($E_{Ar^+} = 100 - 500$ эВ). Полученные результаты в целом достаточно хорошо согласуются с данными поздних исследований, выполненных в хороших вакуумных условиях. Особый интерес представляют результаты в диапазоне энергий от 100 до 200 эВ. Для всех материалов коэффициент распыления меньше единицы. Эффективность распыления не высока, что позволяет получить при малых плотностях ионного тока низкую скорость распыления материала мишени.

4.1.2 Угловая зависимость

В предыдущем параграфе представлены экспериментальные энергетические зависимости коэффициента распыления кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия при нормальном падении ионного пучка в диапазоне энергий от 100 до 500 эВ. Угловые зависимости коэффициентов распыления исследованы ранее только для однокомпонентных мишеней – кремния [202] и германия [203]. Укажем, что в указанных статьях измерения проводились при энергии аргонового пучка, равной 30 кэВ. Эта энергия примерно на два порядка выше используемой нами. Систематическое исследование угловых зависимостей GaAs и InAs насколько нам известно ранее не проводилось.

Представленные в этом параграфе результаты исследований угловой зависимости получены для энергий 150 эВ. Выбор такой энергии обусловлен технологическими ограничениями ионной пушки – 100 эВ нижняя граница формирования пучка. Большие энергии не интересны по причине большой интенсивности распыления. Угол падения пучка менялся от нормального ($\theta = 0^\circ$) до слабо скользящего ($\theta = 75^\circ$). Область интереса – углы падения в диапазоне от 30 до 60° . Шаг поворота мишени составлял 15° . Мишени предварительно подготавливались в соответствии с п. 2.6.1.

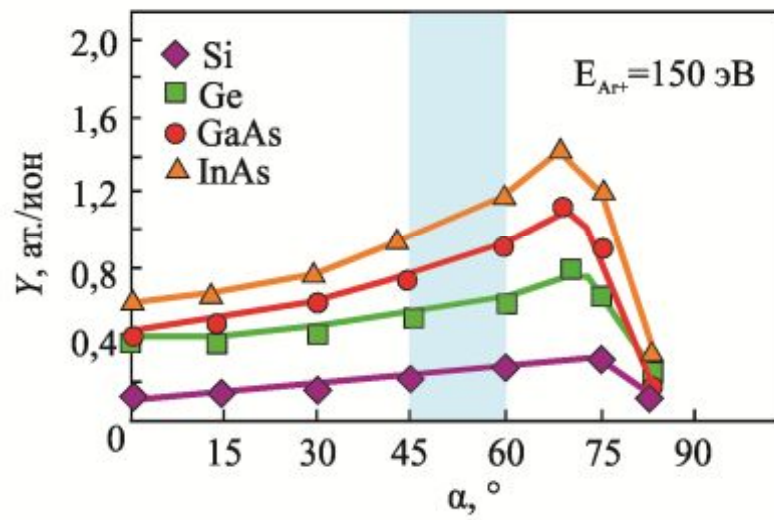


Рисунок 4.2 – Угловые зависимости коэффициентов распыления Si, Ge, GaAs, InAs при энергии ионов 150 эВ

Измерение коэффициента распыления проводилось по методике, описанной в п. 3.6.3. При исследовании на лазерном конфокальном микроскопе наблюдалось изменение формы образующегося кратера. Круглый в поперечном сечении кратер при увеличении угла падения пучка приобретал ярко выраженную эллипсоидальную форму. Полученные результаты представлены в обобщенном виде на рисунке 4.2. Кривые не приводили к нормализованному виду из-за неудобства использования таких обработанных данных в последующих экспериментах. Построенные графики отражают непосредственно измеренные коэффициенты распыления при различных углах падения ионного пучка.

Коэффициенты распыления модельных материалов при увеличении угла падения повышаются. Достигая некоторого максимального значения при определенном угле θ_{\max} , эффективность распыления снижается. Для кремния наилучшее распыления наблюдалось при угле падения, близком к 75° . Дополнительные исследования показали, что уточненный угол распыления для германия приходился на диапазон $65 - 70^\circ$. Для арсенида галлия и арсенида индия максимумы также находились в этом интервале. Более точное определение положения максимумов не входило в задачи диссертационного исследования. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, для ионно-лучевой кристаллизации необходимо получить минимальные коэффициенты распыления, а не максимальные. Во-вторых, как это будет показано ниже в п. 4.4.3 равномерной массопоток формируется при углах распыления в диапазоне от углов падения пучка от 30 до 60° . Вблизи зеркального угла падения ($\theta = 45^\circ$) угловая зависимость коэффициентов распыления линейно возрастает при увеличении угла падения. Важно отметить, что такой плавный характер изменения эффективности распыления повышает управляемость процесса ионно-лучевой кристаллизации.

4.1.3 Дифференциальные угловые коэффициенты распыления

Энергетическая зависимость коэффициента распыления позволяет судить об эффективности процесса формирования массопотока при ионно-лучевой

кристаллизации (см. п. 4.1.1). Угловая зависимость коэффициента распыления определяет интегральную эффективность процесса при различных углах падения пучка (см. п. 4.1.2). Однако для оценки пространственной равномерности массопотока, определяющей однородность толщины слоя на подложке, необходимо знать дифференциальные угловые коэффициенты распыления Y_{Ω} . Этот коэффициент показывает количество атомов N_{am} , распыленных одним ионом внутри элементарного телесного угла $d\Omega$:

$$Y_{\Omega} = \frac{N_{am}}{N_{ион} d\Omega}, \quad (4.1)$$

Отметим, что экспериментальные измерения дифференциального коэффициента распыления выбранных модельных материалов при различных углах падения ионного пучка ранее не проводились. Измерение дифференциального углового коэффициента распыления предполагает, элементарный телесный угол действительно должен быть мал по сравнению с полным телесным углом.

Исследования выполнены на экспериментальной установке, описанной в главе 2. Из ионного пучка диафрагмой диаметром 1 мм вырезался узкий пучок. Мишень устанавливалась под различными углами. Вокруг мишени на расстоянии 5 см закреплялись 10 подложек диаметром 5 мм. Угловой шаг между мини-подложками составлял 20° . Они располагались так, чтобы не экранировать первичный ионный пучок. Подложки выкалывались из пластин модельных материалов для создания условий гомоэпитаксиального роста. Разброс по размерам мини-подложек не имел значения. Коэффициент распыления измерялся не по объему образовавшегося кратера, как это делалось при исследованиях энергетической и угловой зависимостей, а по высоте экранированной ступеньки (см. п. 1.3.3) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 (см. п. 3.2.2). Исследования дифференциального коэффициента распыления проводилось в плоскости падения ионного пучка.

Проведем оценку «элементарности» телесного угла применительно к условиям проведения эксперимента. Элементарный телесный угол, охватываемый одной мини-подложкой, по определению равен:

$$\Omega_{эл} = \frac{S_{подл}}{R^2}, \quad (4.2)$$

где $S_{подл}$ – площадь подложки, R – расстояние между подложкой и мишенью.

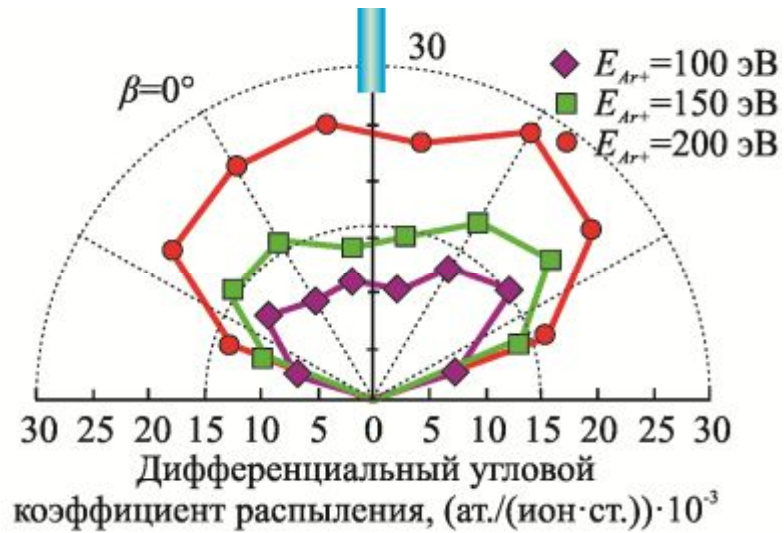
В нашем случае при площади подложки $S_{подл} = 0,25 \text{ см}^2$ и $R = 5 \text{ см}$ элементарный телесный угол равен $\Omega_{эл} = 0,01 \text{ ср.}$ Половина полного телесного угла, характеризующего полусферу внутри которой проводились измерения дифференциального углового коэффициента распыления, равна $\Omega_{0,5полн} = 2\pi$. Отношение указанных телесных углов равно:

$$\varepsilon = \frac{\Omega_{эл}}{\Omega_{0,5полн}} = 1,6 \cdot 10^{-3} < 0,2\% , \quad (4.3)$$

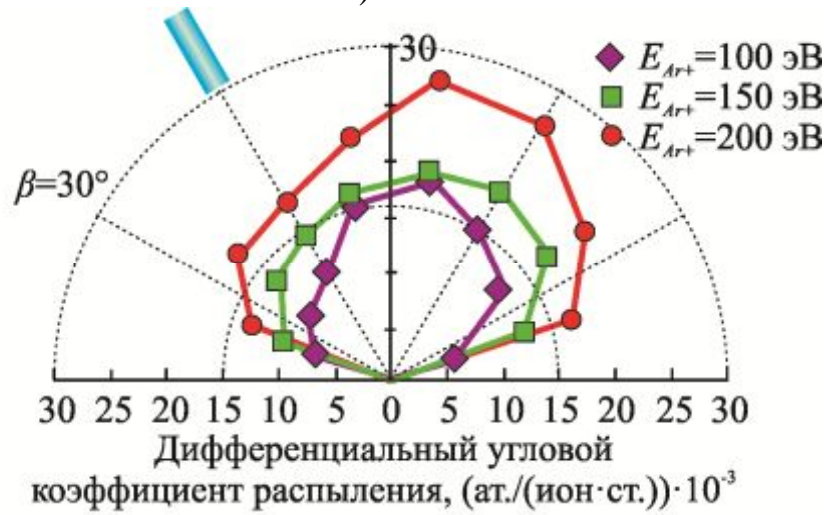
Видно, что выбранные площади мини-подложек и геометрия экспериментальных условий соответствуют требованиям «элементарности» телесного угла.

Результаты измерений дифференциальных угловых коэффициентов распыления модельных материалов приведены в полярных координатах на рисунках 4.3 – 4.6. Исследования выполнены для углов 0° , 30° , 45° . Для каждого угла использовалось три различных энергии ионов 100, 150 и 200 эВ.

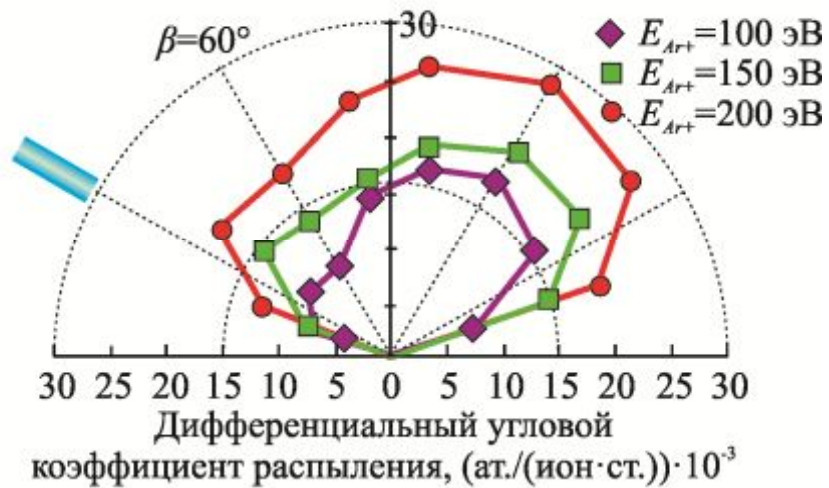
Дифференциальная угловая зависимость коэффициентов распыления кремния и германия имеют сходный характер. Увеличение энергии бомбардирующих ионов приводит к росту дифференциальных коэффициентов распыления. При нормальном падении пучка картина распыления симметрична относительно вектора нормали мишени. Вдоль направления падения пучка эффективность распыления снижена, что и наблюдается в виде центрального провала на графиках для $\beta = 0^\circ$. Максимумы интенсивности распыления симметрично смещены и удалены на угол $\alpha = 15 - 20^\circ$ от нормали. При угле падения $\beta = 30^\circ$ максимум дифференциального углового коэффициента



а)

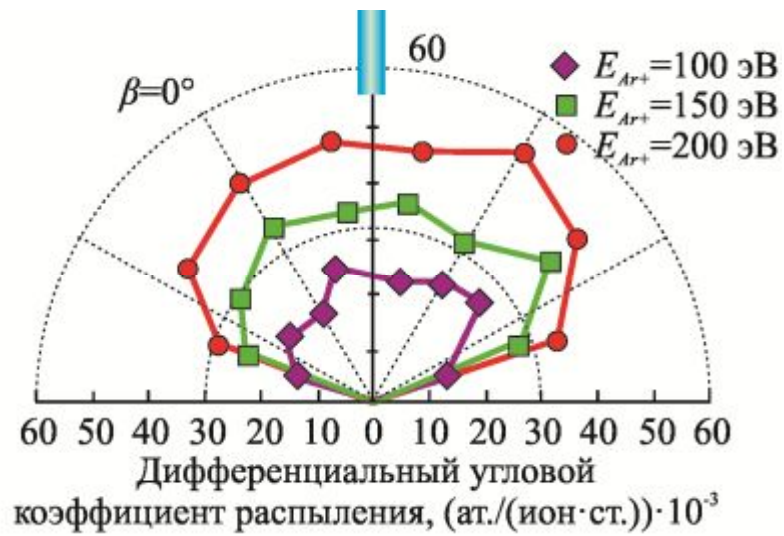


б)

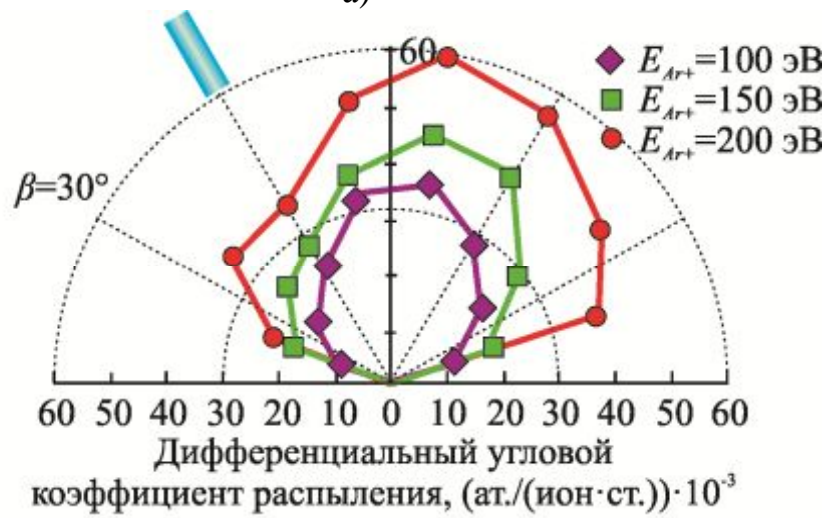


в)

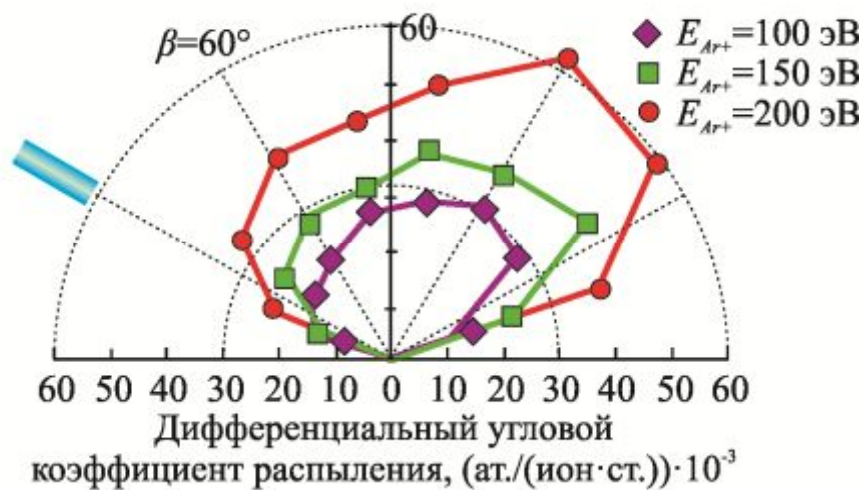
Рисунок 4.3 – Дифференциальный угловой коэффициент распыления кремния



а)



б)



в)

Рисунок 4.4 – Дифференциальный угловой коэффициент распыления германия

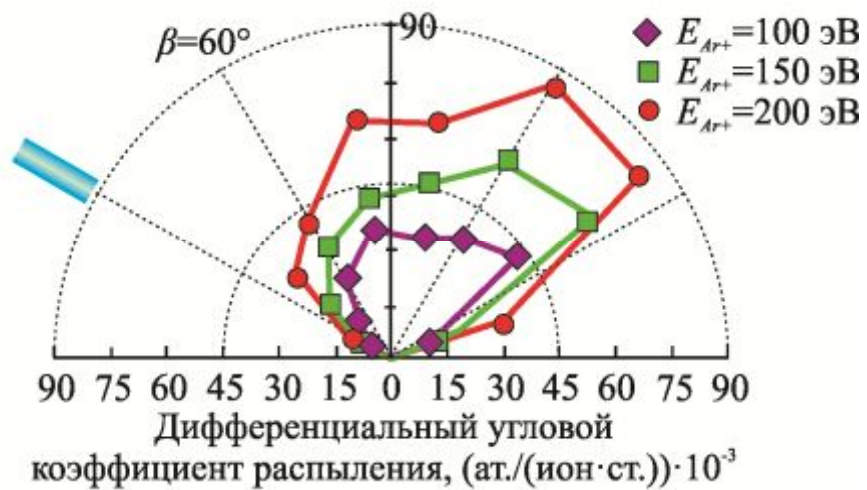
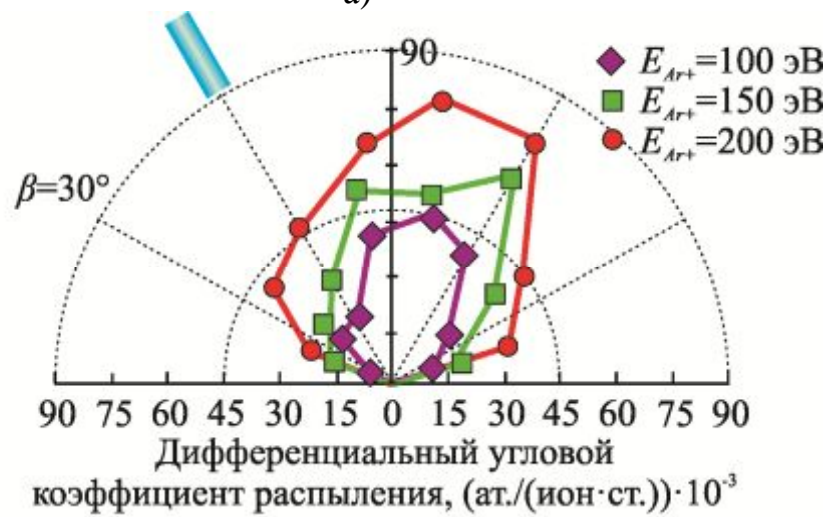
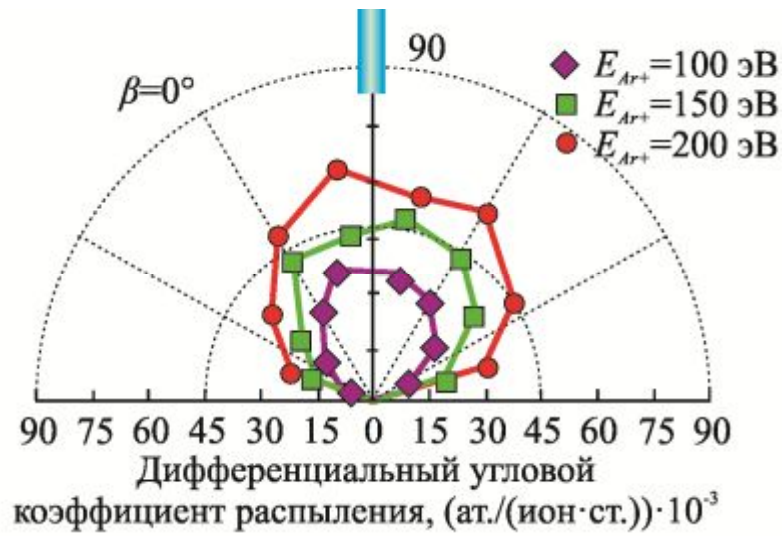
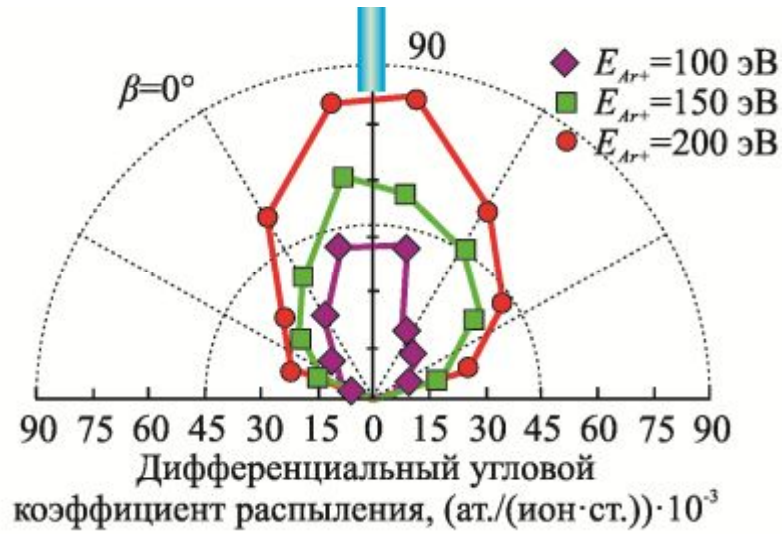
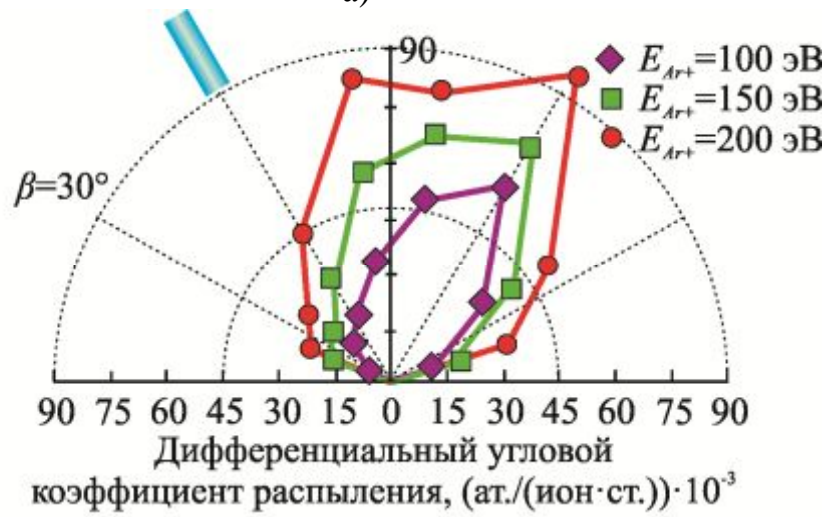


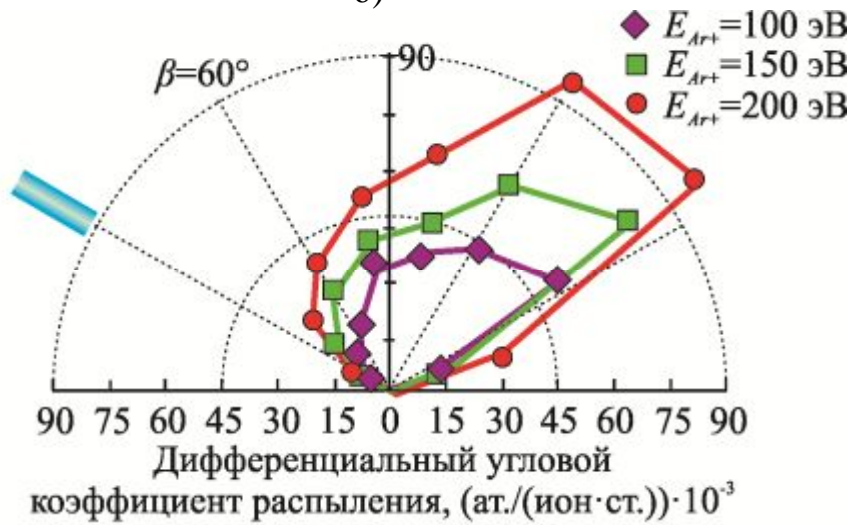
Рисунок 4.5 – Дифференциальный угловой коэффициент распыления арсенида галлия



а)



б)



в)

Рисунок 4.6 – Дифференциальный угловой коэффициент распыления арсенида индия

распыления не подчиняется зеркальному закону отражения и находится в 10° от нормали мишени. Бомбардировка при большем угле наклона ($\beta = 60^\circ$) проявляется в одностороннем смещении максимума интенсивности распыления, который наблюдается при углах $\alpha = 40 - 45^\circ$. Похожесть угловых зависимостей распыления для кремния и германия, по-видимому, связана с идентичностью кристаллических решеток. Небольшое различие, по нашему мнению, обусловлено разницей масс атомов кремния и германия.

Касательно дифференциальных угловых коэффициентов распыления двухкомпонентных модельных материалов – арсенида галлия и арсенида индия можно сделать следующие выводы. Распределение более узкое и локализовано вблизи направления падения ионного пучка. Увеличение энергии ионов приводит к росту дифференциального коэффициента распыления для всех углов падения пучка. Угловая зависимость ближе к зеркальному закону, что отличает эти материалы от однокомпонентных – кремния и германия. Впрочем, зеркальный закон также не полностью выполняется.

Отметим, что ориентационные эффекты распыления, наподобие пятен Венера (*Wehner*) [204], вызванные кристаллическим строением мишени в нашем случае не наблюдались. Это, вероятно, объясняется аморфизацией приповерхностного слоя мишени [205]. При температурах мишени меньше некоторого значения, близкого к температуре отжига вакансий, рекристаллизация бомбардируемого слоя не происходит [206]. Из литературных данных известно, что критические температуры рекристаллизации кремния $T_{кр}(\text{Si}) = 430^\circ\text{C}$, германия – $T_{кр}(\text{Si}) = 310^\circ\text{C}$, арсенида галлия – $T_{кр}(\text{GaAs}) = 125^\circ\text{C}$, арсенида индия – $T_{кр}(\text{InAs}) = 90^\circ\text{C}$ [207]. В наших экспериментах мишень и мини-подложки принудительно не нагревались. Плотность тока ионного пучка не превышала 10^{14} см⁻². Следовательно, температура мишени была значительно меньше критических температур модельных материалов, что и отразилось на отсутствии ориентационных кристаллографических эффектов при измерении дифференциальных угловых коэффициентов распыления.

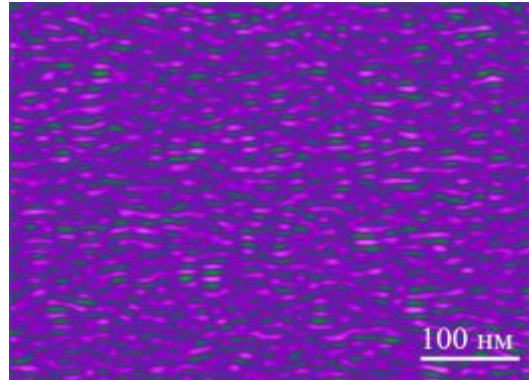
Полученные экспериментальные зависимости дифференциальных угловых коэффициентов распыления кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия являются входными эмпирическими данными для модели массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации. Подробнее этот вопрос рассматривается ниже в п. 4.3.2. Здесь лишь укажем, что данные о дифференциальных угловых коэффициентах распыления имеют намного большее прикладное использование, нежели данные об угловой зависимости интегрального коэффициента распыления, исследованного в п. 4.1.2.

4.2 Эффекты низкоэнергетического распыления

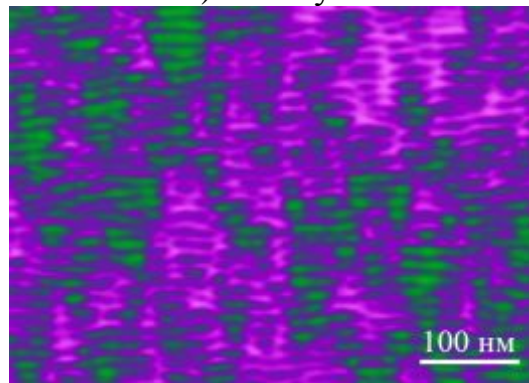
4.2.1 Изменение морфологии поверхности мишеней

Управление ростовым процессом предполагает возможность контролируемого изменения технологических параметров и временную стабильность их поддержания. Важнейшими технологическими параметрами ионно-лучевой кристаллизации являются температура подложки и скорость осаждения квазислоя из распыленного массопотока. Методика установки температурного режима и его контроль рассматривались в п. 2.4. Коэффициент распыления определяет величину массопотока и зависит от энергии, а также угла падения ионов (см. п. 4.1.1 – 4.1.3). Экспериментально энергия ионов регулируется ускоряющим напряжением на управляющем сеточном электроде ионной пушки. Угол падения пучка устанавливается позиционером мишени. Перечисленные параметры достаточно просто контролируются и не зависят от времени. Однако, процесс распыления может меняться при эрозии поверхности мишени, вызванной воздействием ионного пучка.

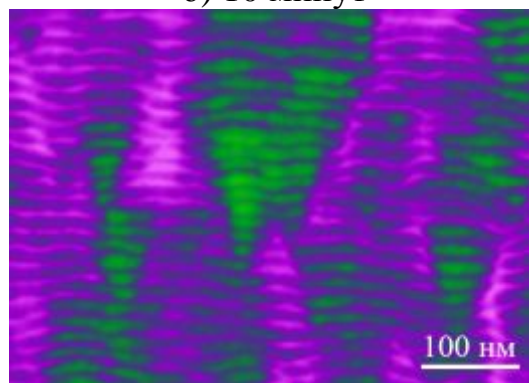
Предметом исследования являлось изучение изменения морфологии поверхности на процесс распыления при постоянном токе ($I = 120$ мкА) и энергии ионов ($E_{Ar^+} = 150$ эВ). Диаметр пучка равнялся 3,8 см.



а) 1 минута



б) 10 минут



в) 60 минут

Рисунок 4.7 – Изменение рельефа поверхности кремния
при травлении ионным пучком

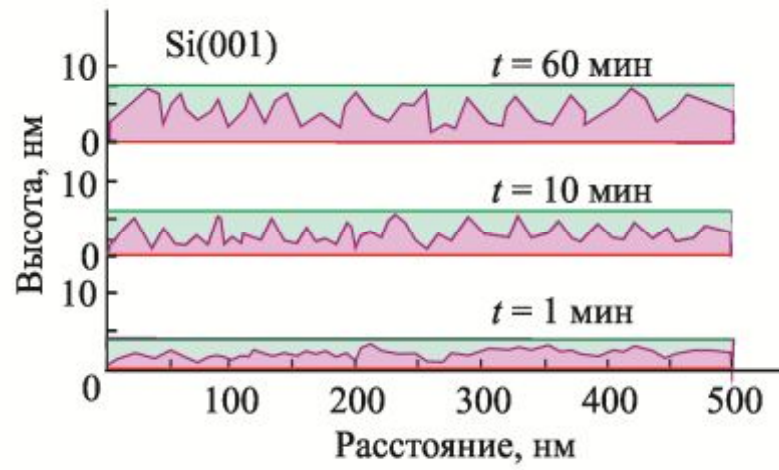


Рисунок 4.8 – АСМ-профиль поверхности мишени Si(001) при различных временах распыления

Угол падения пучка – 60° . Средняя скорость травления в указанном режиме составила: для кремния 1,9 МС/мин, германия – 4,8 МС/мин, арсенида галлия – 4,7 МС/мин, арсенида индия – 8,9 МС/мин.

Исследование особенностей ионного травления модельных полупроводниковых материалов показало сходный характер изменения рельефа поверхности. Типичный пример эволюции поверхности при травлении поверхности Si(001) иллюстрируется рисунком 4.7. Увеличение времени травления поверхности приводит к характерной трансформации рельефа поверхности. Вначале формируется аморфизированная поверхность, преобразующаяся в процессе травления в волнообразную структуру. Наблюдается упорядочивание волн перпендикулярно направлению падения ионного пучка.

Дальнейшее увеличение времени травления, как это продемонстрировано рисунком 4.8, не приводит к значительному изменению рельефа. Происходит постепенное стравливание гребней и впадин, что при низких скоростях процесса приводит к постепенному уменьшению толщины мишени. Отметим, что используемые в методе ионно-лучевой кристаллизации низкие скорости распыления и небольшие времена выращивания слоев приводят к незначительному износу мишени и, следовательно, позволяют достичь хорошей управляемости процессом.

4.2.2 Астехиометрия распыления двухкомпонентных мишеней

Задача создания ростового массопотока из двухкомпонентных мишеней распылением ионным пучком наталкивается на необходимость изучения стехиометрии состава распыленного вещества. Теория распыления двухкомпонентных мишеней, описанная в п. 1.3.1, указывает на принципиально нестехиометрическое первоначальное распыление. Экспериментальные исследования, проведенные на металлических сплавах Cu-Ni [208], Au-Cu [209] подтверждают теоретические гипотезы преимущественного распыления одного из компонентов. Мак-Гир (*McGear*) отметил факт нестехиометрического распыления

арсенида галлия, но детальных исследований не выполнил [210]. Изучение начальной фазы распыления арсенида индия, насколько нам известно, не проводилось. Опираясь на методические разработки названных ученых, нами исследован эффект астехиометрии распыления предварительно подготовленных по п. 2.6.1 мишеней GaAs(001) и InAs(001) аргоновым ионным пучком.

Изменение состава приповерхностной области двухкомпонентных мишеней проводили в режиме *in-situ* методом электронной оже-спектроскопии. Физическая сущность этого аналитического метода описана в п. 3.3.1. Травление поверхности осуществлялось ионным аргоновым пучком энергией 500 эВ. Угол наклона пучка по отношению к вектору нормали мишени – 30°. Использовался небольшой ток ионного пучка – 200 нА. Отметим, что выбранная энергия ионов больше типично используемой в этой работе ($E_{Ar^+} = 150$ эВ), что обусловлено техническими возможностями оже-спектрометра JEOL JAMP 9500F. Впрочем, как это будет показано ниже, по достижении некоторого определенного времени наблюдается стехиометрическое распыление выбранных двухкомпонентных мишеней.

По данным оже-спектроскопии молярная доля произвольного i -ого химического элемента в приповерхностном слое может быть определена выражением [211]:

$$X_i = \frac{n_i^{\text{эм}} I_i R_i^{\text{эм}} \lambda_i^{\text{эм}}(E)}{n_i I_i^{\text{эм}} R_i \lambda_i(E)}, \quad (4.4)$$

где $n_i^{\text{эм}}$ и n_i – объемная концентрация i -ого элемента в эталонном и исследуемом образцах, $R_i^{\text{эм}}$ и R_i – корректирующий множитель, зависящий от условий рассеяния электронов в приповерхностном слое эталонного и исследуемого образца, $\lambda_i^{\text{эм}}(E)$ и $\lambda_i(E)$ – спектральный коэффициент, учитывающий особенности оже переходов в эталонном и исследуемом образцах, $I_i^{\text{эм}}$ и I_i – интенсивность оже-сигнала, генерируемого в эталонном и исследуемом образцах.

Очевидно, что эталонный и исследуемый образцы имеют практически равные коэффициенты n_i , R_i , λ по причине идентичности материалов.

Следовательно, мольная доля i -ого элемента ($i = \text{Ga}, \text{As}, \text{In}$) для мишеней GaAs и InAs может быть оценена по формуле:

$$X_i = \frac{I_i}{I_i^{\text{эм}}}, \quad (4.5)$$

Измеренные оже-спектры мишеней GaAs(001) и InAs(001) показаны на рисунках 4.9 и 4.10. Нижние спектры получены при анализе приповерхностного слоя мишеней после 1 минуты ионного травления; верхние – после 15 минут. В диапазоне 0 – 1500 эВ идентифицируются спектральные линии: 107, 158, 1115, 1142 и 1298 эВ, соответствующие оже-переходам в атомах галлия, 140, 146, 203, 1323, 1359 – оже-переходы в атомах мышьяка, 121, 443, 450, 664, 708, 826 – оже-переходы в атомах индия. Оценку мольных долей по формуле (4.5) проводили по пикам, имеющим максимальную интенсивность: галлий – $I(1115)$, мышьяк – $I(1323)$ и индий – $I(826)$.

Используя описанную методику, проводили измерения оже-спектров распыленных мишеней при разных временах травления. Обобщенные результаты проиллюстрированы рисунком 4.11. Видно, что распыление мишени GaAs(001) происходит вначале астехиометрично. На ранних стадиях поверхность обогащена галлием. Наблюдается преимущественное распыление мышьяка. После одной минуты травления мишень имеет состав $\text{Ga}_{0,6}\text{As}_{0,4}$. Увеличение времени распыления приводит к постепенному выравниванию состава. Приблизительно необходимо около пяти минут для достижения стехиометрического состава мишени GaAs(001).

Результаты распыления мишени InAs(001) также указывают на эффект первоначальной астехиометрии состава, который релаксирует к исходному равновесному составу. Травление в течении одной минуты приводит к значительному обогащению приповерхностного слоя мышьяком. Состав мишени на ранних этапах распыления сильно изменен – $\text{In}_{0,8}\text{As}_{0,2}$. Поверхность обогащена индием. Травление примерно в течении трех минут приводит к выравниванию состава приповерхностного слоя.

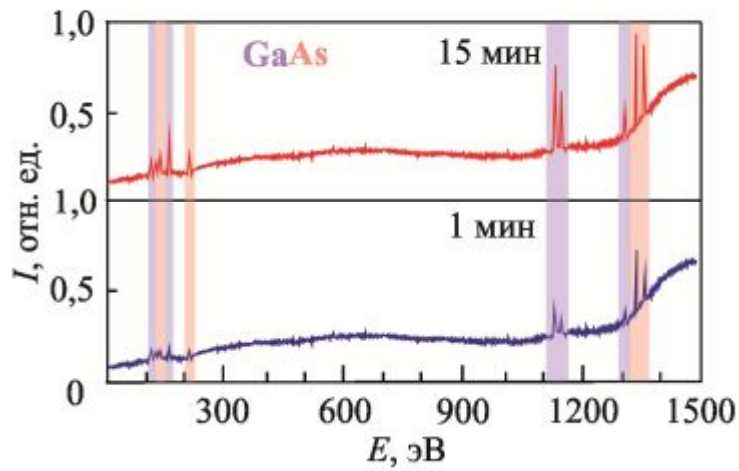


Рисунок 4.9 – Оже-спектры мишени GaAs(001)

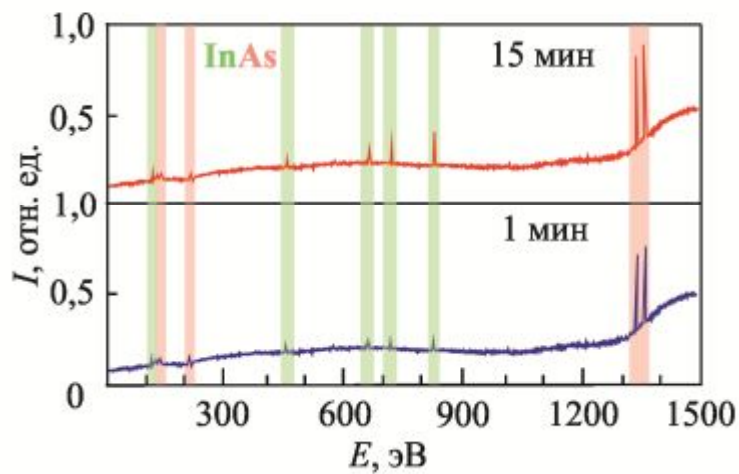


Рисунок 4.10 – Оже-спектры мишени InAs(001)

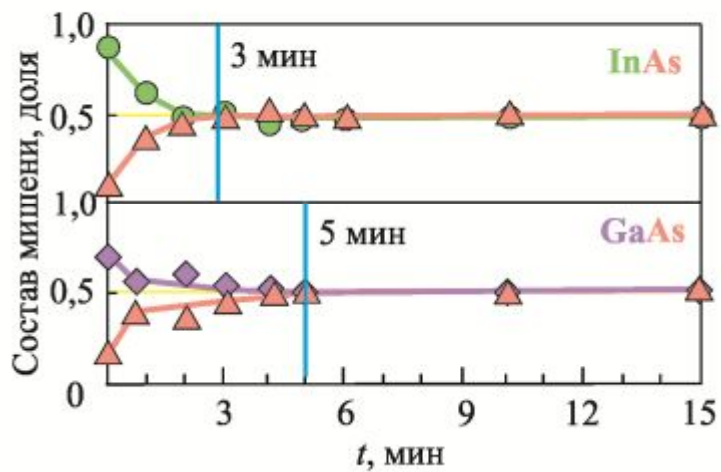


Рисунок 4.11 – Хронограмма астехиометрии распыления GaAs(001) и InAs(001)

Отметим, что наблюдаемые эффекты, по-видимому, связаны с лучшей передачей импульса атома аргона сходному по массе атому мышьяка. Выравнивание концентрации, предположительно, объясняется наблюдаемой аморфизацией поверхности, что приводит к среднестатистическому равенству скоростей распыления компонентов мишеней.

Проведенные исследования распыления двухкомпонентных мишеней указывают на первоначальную сильную астехиометрию распыления двухкомпонентных мишеней. Травление в течение некоторого промежутка времени приводит к выравниванию концентраций распыляемых компонент, что проявляется в стехиометрическом распылении мишеней GaAs и InAs. Для получения равномерного по составу массопотока, создаваемого аргоновым ионным распылением таких мишеней, необходимо проводить предварительное распыление мишеней (не менее 10 минут) при экранированных подложках.

4.3 Теория массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации

4.3.1 Исходные приближения

Модель призвана обеспечить прогнозирование пространственного распределения массопотока вблизи поверхности подложки при ионно-лучевой кристаллизации. Моделирование процессов с участием отдельных частиц удобно проводить, используя метод Монте-Карло [212]. Метод широко применяется в различных областях прикладной физики. Адаптация этого метода для описания массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации, как будет показано ниже, является естественной и весьма простой.

Моделируемый процесс удобно разбить на три этапа. На первом этапе из ионного пучка определенным образом выбирается ион. Рассчитывается его траектория и находится область падения на подложку. Второй этап состоит в определении вероятности распыления атома и направления его движения. Третий

этап заключается в нахождении области конденсации атома на подложке. В модели используются следующие приближения:

- моделирование проводится в одной плоскости, являющейся центральным сечением для ионного пучка, мишени и подложки;
- элементарный расчетный этап модели включает только одну частицу: выбор иона из пучка, взаимодействие этого иона с подложкой, распыление атома, его движение между мишенью и подложкой, конденсация на подложке. Затем определенным образом выбирается следующий ион и расчеты циклично повторяются до достижения заданного общего числа ионов;
- ионы в пучке движутся по независимым прямолинейным траекториям;
- функция плотности потока ионов $f_{ион}$ задается на основе эмпирических измерений плотности ионного тока $j_{ион}$;
- поверхность мишени считается плоской. Формирование рельефа не принимается во внимание. Косвенно влияние рельефа учитывается экспериментально найденными коэффициентами распыления (см. п. 4.1.1 – 4.1.2);
- взаимодействие иона с подложкой может привести к распылению атома. Результат (распылился / не распылился) оценивается путем сравнения случайно генерированного числа с эмпирически измеренным коэффициентом распыления при заданных условиях (энергия, угол падения);
- распыление двухкомпонентных веществ (GaAs, InAs) моделируется распылением квазиатома, состоящего из двух атомов с использованием экспериментальных данных о коэффициентах распыления;
- направление распыления атома выбирается случайным образом с учетом эмпирического дифференциального углового коэффициента распыления (см. п. 4.1.3);
- пространственное распределение ростового массопотока вблизи поверхности подложки описывается функцией $g(N_i)$.

Первое и основное приближение сводит трехмерную модель к двумерной, упрощает алгоритм расчета и сокращает затрачиваемое время. Назначение разрабатываемой модели состоит в предсказании основных закономерностей

пространственного распределения массопотока вблизи подложки в зависимости от технологических параметров. В связи с тем, что входными данными является эмпирические закономерности (энергетическая и угловая зависимости коэффициента распыления), содержащие исходно большую погрешность, то ожидаемая физическая погрешность расчетов может быть весьма большой. Сказанное указывает на отсутствие необходимости достижения предельно малой математической погрешности вычислений.

4.3.2 Модель массопереноса

Схема моделируемого процесса показаны на рисунке 4.12. Параметрами модели являются функция плотности тока j , определяющая профиль распределения ионов в пучке. Угол α между направлением распространения ионного пучка и вектором нормали мишени. Диаметры пучка d , мишени D_t и подложки D_s . Расстояние между мишенью и подложкой L . Угол β между векторами нормалей мишени и подложки. Используемые подходы ранее описаны в наших работах [213-217], где рассмотрены особенности массопереноса при сублимации твердых тел и ионном распылении однокомпонентных мишеней. Обобщим накопленные результаты, применительно к модели ионно-лучевой кристаллизации в рамках приближений, приведенных в п. 4.3.1.

Ионный пучок имеет неоднородно распределенную плотность тока j , зависящую от ускоряющего напряжения на управляющем сеточном электроде и ионного тока, задаваемого вытягивающим электродом. Пример характерного профиля распределения плотности ионного тока в пучке показан на рисунке 2.7 в п. 2.3.3. Функция плотности тока, создаваемого используемыми нами источниками Кауфмана (см. п. 2.3.1), корректно аппроксимируется нормальным законом распределения [218]. Математически функция Гаусса определена в интервале от $(-\infty, +\infty)$.

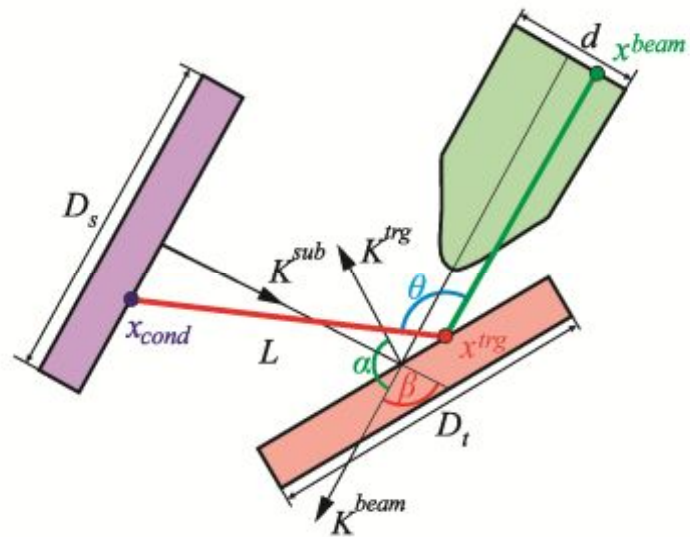


Рисунок 4.12 – Схема процесса ионно-лучевой кристаллизации

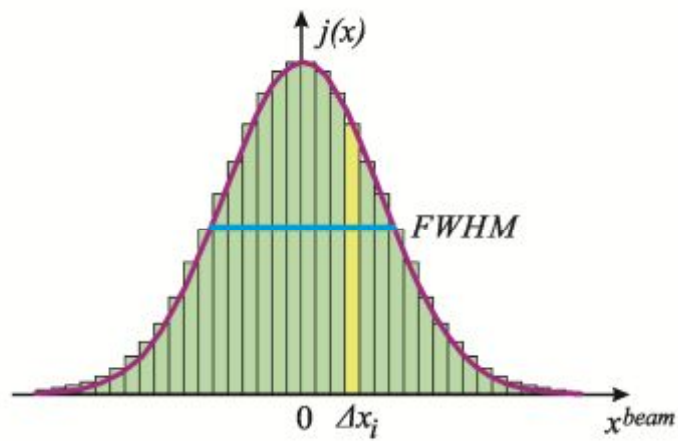


Рисунок 4.13 – Плотность ионного тока

На практике физическое измерение плотности тока на краях пучка всегда ограничено возможностями метода. Измеренный профиль пучка задан в конечном интервале $[x_{\min}, x_{\max}]$. Основным параметром, как это делается в различных прикладных задачах измерительной физики становится ширина экспериментальной кривой, измеренная на половине высоты максимального значения функции [219]. Обозначим этот параметр через *FWHM* (*full width at half maximum*). Нормализованная функция Гаусса применительно к плотности ионного тока имеет вид:

$$j(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (4.6)$$

где σ и μ – вещественные числа, определяющие ширину размытия функции и абсциссу ее максимума. Система координат, связанная с пучком K^{beam} выбирается так, чтобы ось ординат проходила через центр пучка, тогда $\mu = 0$ и формула (4.6) упрощается. Параметр σ можно выразить через полуширину *FWHM* в виде [218]:

$$\sigma = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{FWHM}, \quad (4.7)$$

Процедура аппроксимации плотности тока ионного пучка заключается в измерении *FWHM* и нахождении σ по формуле (4.7). Подставляя найденное значение σ в (4.6) и учитывая, что $\mu = 0$, находят аналитическое выражение для плотности тока. Графически нормализованная функция плотности тока ионного пучка $j(x)_{теор}$ показана на рисунке 4.13. Площадь под кривой по определению равна единице. Эту площадь ($S_{общ} = 1$) можно сопоставить с общим количеством ионов $N_{общ}$, провзаимодействовавших с мишенью за все время моделирования. Количество ионов N_i , движущихся по траектории с координатой x , пропорционально площади столбца S_i . Тогда справедливо выражение, позволяющее определить число ионов N_i , прошедших по траектории x :

$$N_i = N_{общ} \frac{S_i}{S_{общ}} = N_{общ} S_i, \quad (4.8)$$

Площадь столбца S_i при малой ширине отрезка Δx_i равна:

$$S_i = j(x_i)\Delta x_i, \quad (4.9)$$

Обсудим способ выбора ширины отрезка Δx_i . Математически корректным является такая ширина отрезка, чтобы выполнялось условие $\Delta x_i \rightarrow 0$. Согласно [220] эта ширина отрезка задается так, чтобы модуль разности значений кусочно-заданной функции $j(x)_{\text{эксп}}$ от аналитической $j(x)_{\text{теор}}$ была меньше некоторого наперед заданной положительной вещественной величины ε :

$$|j(x)_{\text{эксп}} - j(x)_{\text{теор}}| < \varepsilon, \quad (4.10)$$

Оценим параметр ε исходя из измерительных возможностей используемых экспериментальных методик. Диаметр цилиндра Фарадея равен 1 мм. Диаметр наиболее широкого пучка не превышал 6 см. Количество экспериментальных значений $j(x)_i$ не может быть больше 60. В действительности количество измерений еще меньше. Для всех диаметров пучков использовалось не более 20 измерений. Количество отрезков Δx_i также равняется 20. Функция $j(x)_{\text{эксп}}$ является кусочно-линейной, заданной на 20 отрезках. Максимальный перепад значений функции $j(x)_{\text{эксп}}$ на ближайших отрезках не превышает 8% для всех наших экспериментальных данных. Этот параметр и определяет физическую погрешность задания функции. Следовательно, совершенно не имеет смысла для задания $j(x)_{\text{эксп}}$ делать отрезки Δx_i слишком малыми. В данных расчетах функции $j(x)_{\text{теор}}$ задана на 100 отрезках Δx_i . Отметим, что $j(x)_{\text{теор}}$ находим по формуле (4.6), где параметр σ определяется из выражения (4.7) по измерению $FWHM$ $j(x)_{\text{эксп}}$. Для определения функции $j(x)_{\text{теор}}$ на i -ом отрезке используется координата $\langle x_i \rangle$:

$$\langle x_i \rangle = \frac{|x_{i+1} - x_i|}{2}, \quad (4.11)$$

Площадь столбца S_i равняется:

$$S_i = J(\langle x_i \rangle)_{\text{теор}} \Delta x_i, \quad (4.12)$$

Число ионов,двигающихся по i -ой траектории, определяется выражением:

$$N_i = N_{\text{общ}} J(\langle x_i \rangle)_{\text{теор}} \Delta x_i, \quad (4.13)$$

Моделирование движения ионов проводится последовательно по схеме растровой развертки. Каждый ион индексируется как N_{kl} , где k – номер ряда, l – номер столбца. Из всего набора ионов $N_{\text{общ}}$ формируется двумерная матрица

индексированных ионов. Траектория движения иона N_{kl} прямолинейна в системе координат пучка K^{beam} и описывается простейшей функцией:

$$x^{beam} = \langle x_{kl} \rangle, \quad (4.14)$$

Эксперименты проводились так, чтобы центр пучка совпадал с центром мишени. Тогда система координат пучка K^{beam} повернута относительно центра координат мишени K^{trg} на угол α . Координата падения иона N_{kl} на поверхность мишени в системе координат K^{trg} задается выражением:

$$x_{kl}^{trg} = -\frac{x^{beam}}{\sin(\alpha - \frac{\pi}{2})}, \quad (4.15)$$

Приведенная процедура позволяет определить область падения каждого иона от N_1 до $N_{общ}$ на поверхность мишени. Перейдем к описанию способа задания траектории движения выбитых атомов. Требуется решить две задачи. Во-первых, установить вероятность распыления атома. Во-вторых, найти уравнение траектории движения выбитого атома в системе координат мишени.

Очевидно атом может распылиться в угловом секторе от 0 до $\pi/2$. Необходимо установить число элементарных секторов, разделяющих большой сектор. Максимальное расстояние между мишенью и подложкой достигает 15 см. Удаление подложки на большее расстояние, как это будет показано в п. 4.4.1, приводит к значительной потере ростового вещества (коэффициент потерь более 50%). Используемые подложки и мишени имеют равный диаметр 50 мм. Поэтому целесообразно при подсчете пространственного распределения осажденного потока разделить подложку на 100 элементарных отрезков $\Delta x_i^{sub} = 0,5$ мм. Найдем величину элементарного угла $\Delta \gamma_i$, охватывающего сектор длиной Δx_i^{sub} и радиусом L . Элементарный угол во всех случаях должен быть меньше:

$$\Delta \gamma_i < \arcsin\left(\frac{\Delta x_i^{sub}}{L}\right) < 0,2^0, \quad (4.16)$$

Оценочное условие (4.16) выражает требование к угловому размеру элементарного сектора при максимально возможном расстоянии между мишенью и подложкой. Будем использовать найденное значение $\Delta \gamma_i$ для разбиения

большого сектора на элементарные. Общее число элементарных секторов, разделяющих общий сектор окружности $[0, \pi/2]$, равняется 900. Таким образом, каждый элементарный сектор может использоваться для задания траектории движения распыленного атома.

Траектория движения атома является прямолинейной и ограничена расстоянием между мишенью и подложкой. Выбор траектории осуществляется генератором случайных чисел в интервале $[1, 900]$. Здесь не учитываются углы 0° и 180° . Однако, это не имеет значения по двум причинам: 1) вероятность распыления атомов под такими углами стремится к нулю; 2) даже если найдется атом, распылившийся при таких углах, то он не попадет на подложку, имеющую конечные угловые размеры. При минимальном расстоянии между мишенью и подложкой ($L = 5$ см) угловые размеры мишени, являющейся в данном случае хордой окружности, составят:

$$\alpha^{sub} = 2 \arctg \left(\frac{D^{sub}}{2L} \right) = 26^\circ, \quad (4.17)$$

Рассмотрим способ определения результата акта взаимодействия иона с поверхностью мишени: выбит или не выбит. Схематично показана функция дифференциального углового коэффициента распыления кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия, найденных экспериментально для телесного угла $\Omega = 0,01$ ср (см. п. 4.1.3). В двумерном случае этот телесный угол соответствует линейному углу $\delta = 0,1$ рад. Двумерный дифференциальный угловой коэффициент распыления Y_δ получаем умножая Y_Ω на переводной множитель $A = \frac{\delta}{\Omega} = 10$. Угловой размер элементарного экспериментального сектора равен 0,1 рад; весь полусектор равен π рад, поэтому всего задается 63 значения линейных дифференциальных угловых коэффициентов распыления $Y_\delta^{эксн}$. Количество теоретических секторов равно 900. Значения коэффициента распыления $Y_\delta^{теор}$ выбирается равным для близлежащих 14 секторов и равняется

$$Y_\delta^{теор} = \frac{Y_\delta^{эксн}}{900/63}.$$

Результат взаимодействия иона с поверхностью мишени будем моделировать следующим образом. Используя генератор случайных чисел с равномерным распределением, задается число $P \in [0,1]$. Поведение атома определяется путем сравнения генерированного числа P со значением линейного дифференциального углового коэффициента распыления $Y_{\delta}(\theta)$. Используемый принцип поясняет рисунок 4.14. Если выполняется условие:

$$P < Y_{\delta}^{meop}(\theta), \quad (4.19)$$

то атом считается распыленным. В противном случае:

$$P > Y_{\delta}^{meop}(\theta), \quad (4.20)$$

атом в направлении, задаваемом углом θ не распылился.

Траектория движения распыленного атома в системе координат мишени K^{trg} описывается уравнением:

$$y^{trg} = tg\theta(x - x_{kl}^{trg}), \quad (4.18)$$

где, напомним, θ – угол, сгенерированный генератором случайных чисел, x_{kl}^{trg} – координата, показывающая место распыления атома с поверхности подложки и определяемая по формуле (4.15).

На заключительном этапе одного цикла моделируемого процесса определяется координата падения атома на подложку или указывается, что атом распылился в сторону и не упал на подложку. Используя систему координат, связанную с подложкой K^{sub} , находим уравнение движения атома в этой системе. Центр системы координат K^{sub} лежит на оси ординат системы координат мишени K^{trg} и удален на расстояние L . Взаимосвязь систем отсчета K^{trg} и K^{sub} определяется матрицей поворота в двумерном пространстве через угол β :

$$M(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}, \quad (4.19)$$

Координаты (x^{trg}, y^{trg}) и (x^{sub}, y^{sub}) связаны системой уравнений:

$$\begin{cases} x^{trg} = x^{sub} \cos \beta - (y^{sub} + L) \sin \beta \\ y^{trg} = x^{sub} \sin \beta + (y^{sub} + L) \cos \beta \end{cases}, \quad (4.20)$$

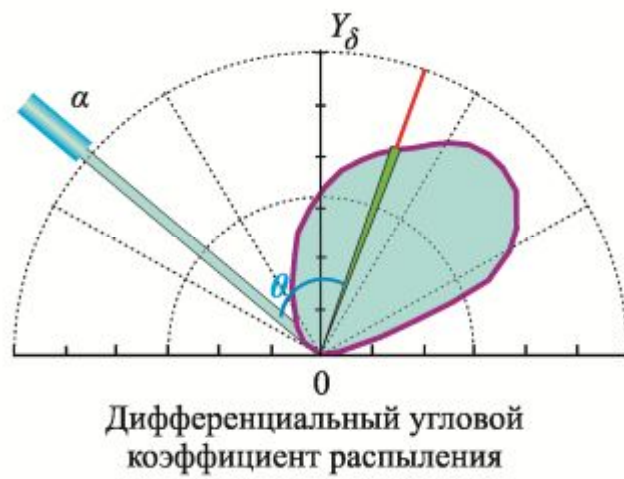


Рисунок 4.14 – Линейный дифференциальный угловой коэффициент распыления $Y_\delta(\theta)$

Положение подложки в системе K^{trg} задается линейным уравнением:

$$y = tg\beta x + \frac{L}{\cos\beta}, \quad (4.21)$$

Границы подложки в системе K^{trg} устанавливаются выражениями:

$$\begin{cases} x_{sub_left}^{trg} = -\frac{D_{sub}}{2} \cos\theta - L \sin\theta \\ x_{sub_right}^{trg} = \frac{D_{sub}}{2} \cos\theta - L \sin\theta \end{cases}, \quad (4.21)$$

Координату x_{fall} области падения атома на подложку находят разрешая систему уравнений, образованной выражениями (4.18) и (4.21):

$$x_{fall} = \frac{tg\theta x_{kl}^{trg} + \frac{L}{\cos\beta}}{tg\theta - tg\beta}. \quad (4.22)$$

Атом считается конденсированным на подложке в точке x_{cond} , если справедливо неравенство:

$$x_{sub_left}^{trg} \leq x_{fall} \leq x_{sub_right}^{trg} \Rightarrow x_{cond} = x_{fall} \quad (4.23)$$

Иначе распыленный атом считается потерянным и не участвует в росте слоя на подложке. Здесь предполагается, что коэффициент конденсации равен единице. Это вполне справедливо при осаждении родственных полупроводниковых соединений: кремний – кремний, кремний – германий, арсенид галлия – арсенид галлия, арсенид индия – арсенид галлия [221]. Впрочем, для любого определенного экспериментальным образом коэффициента конденсации Ξ_{cond} можно установить акт конденсации атома (да / нет), сравнивая генерируемое в диапазоне $[0,1]$ равномерно-распределенное случайное число Z с этим коэффициентом. Если $Z \leq \Xi_{cond}$, то атом конденсировался. В противном случае $Z > \Xi_{cond}$, атом – отразился от поверхности подложки.

Формулы (4.14) – (4.23) описывают полный цикл моделирования для одного иона, что позволяет определить:

- координату области падения иона на мишень;
- результат взаимодействия иона с подложкой: распылился атом или нет;

- направление движение атома с учетом экспериментально измеренного дифференциального углового коэффициента распыления;
- упал распыленный атом на подложку или прошел в стороне;
- координату области конденсации атома на подложке.

Для построения профилей распределения толщины выращиваемых слоев подложку разбивают на M одинаковых ячеек длиной l_m . Для каждой ячейки m подсчитывают число , конденсировавшихся в нее атомов. Повторяя описанную процедуру $N_{общ}$ раз, находят профиль распределения толщины слоя или распределение плотности массопотока вблизи поверхности подложки в зависимости от технологических условий реализации процесса ионно-лучевой кристаллизации (см. п. 4.3).

Разработанный математический алгоритм массопереноса при ионно-лучевой кристаллизации реализован нами в программной среде *MatLab* 6.5 и зарегистрирован в РОСПАТЕНТЕ в виде программы для ЭВМ [222].

4.4 Исследование ростового массопотока

Качество ростового массопотока, создаваемого при ионно-лучевой кристаллизации, предлагается оценивать коэффициентами потери R_{loss} и равномерности R_{unf} . Коэффициент потери показывает долю распыленных атомов, достигших поверхности подложки. Он характеризует интегральную эффективность массопереноса и, в основном, зависит от геометрии системы «ионный пучок – мишень – подложка». Второй коэффициент R_{unf} позволяет оценить пространственную однородность потока ростового вещества. Прежде всего, он зависит от энергии и профиля плотности ионного пучка. В параграфах 4.4.1 и 4.4.2 обобщаются результаты исследований коэффициента потери, что позволило корректно расположить элементы оснастки. Раздел 4.4.3 направлен на исследование коэффициента равномерности с целью выбора оптимальных технологических условий процесса ионно-лучевой кристаллизации.

4.4.1 Расстояние «мишень – подложка»

Технологическими параметрами, характеризующими процесс ионно-лучевой кристаллизации, являются расстояние «мишень – подложка» L , угол падения пучка на мишень α , диаметр мишени D_t , диаметр подложки D_s , диаметр пучка d , плотность тока j , энергия ионов E . Диаметры мишени и подложки фиксированы и составляют для всех экспериментальных случаев 50 мм. Остальные технологические переменные варьируются. Однако из экспериментов по исследованию дифференциальной угловой зависимости коэффициента распыления Y_Q (см. п. 4.4.1) и предварительных результатах компьютерного моделирования (см. п. 4.3.2) следует, что коэффициент потери зависит, по большей части, только от расстояния «мишень – подложка». В первом приближении ионную пушку и подложку можно расположить зеркально относительно мишени. Иными словами для исследования зависимости массопереноса от расстояния «мишень – подложка» зафиксируем следующие значения углов $\alpha = \beta = 45^\circ$. Отметим, что применяются обозначения принятые на рисунке 4.14. Использовались однотипные мишени и подложки. Например, кремний (мишень) – кремний (подложка). Энергия ионов аргона равнялась $E = 150$ эВ. Диаметр пучка $d = 4$ см. Скорость процесса определяется величиной тока пучка и должна быть приближена к значениям, используемым в главе 5 при выращивании гетероструктур с квантовыми точками. Ток пучка составлял $I = 120$ мкА. Время осаждения слоя во всех экспериментах составляло 2 часа. Толщина выращиваемой пленки в зависимости от материала составляла 250 – 400 нм. В заданных выше условиях проводились теоретические и экспериментальные исследования коэффициента потери ростового вещества R_{loss} при различных расстояниях «мишень – подложка» $L = 2,2 - 10$ см. Выбор нижнего предела обусловлен тем, что при $L < 2,2$ см подложка начинает экранировать часть пучка.

Выбор верхнего предела определяется тем, что при $L > 10$ см наблюдается значительная потеря ростового вещества.

Теоретический коэффициент потери определяется по формуле:

$$R_{loss}^{теор} = \frac{N_{loss}}{N_{sp}}, \quad (4.24)$$

где N_{sp} – количество распыленных атомов при падении на мишень $N_{обш}$ ионов (см. п. 4.3.2), N_{loss} – число атомов, распыленных мимо подложки.

Экспериментально коэффициент потери R_{loss} находили методом взвешивания подложки до и после процедуры распыления на прецизионных аналитических весах XSE 105DU. Весы позволяли взвешивать объекты массой до 40 г с точностью 0,01 мг. Для примера масса пленки кремния толщиной 360 нм, выращенной на 50 мм пластине (вес 5,5 г), составляет 6,59 мг. Погрешность определения изменения массы подложки при наращивании нанослоя не превышала 1,5%. Экспериментальный коэффициент потери вещества оценивали, используя выражение:

$$R_{loss}^{экc} = 1 - \frac{eN_A(m_{sub}^* - m_{sub}^0)}{MYIt}, \quad (4.25)$$

где e – заряд электрона, N_A – число Авогадро, M – молярная масса распыляемого материала, Y – экспериментальный коэффициент распыления при данной энергии, I – сила ионного тока, t – время процесса, m_{sub}^0 и m_{sub}^* – масса подложки до и после нанесения слоя. Из всех множителей, входящих в формулу (4.25) наибольшую погрешность имеют коэффициент распыления (см. п. 4.1.1) и масса подложки. Проведенные оценки показывают, что суммарная погрешность $R_{loss}^{экc}$ не превышала 12%.

Теоретическая и экспериментальная зависимости коэффициента потери кремния $R_{loss}^{экc}(\text{Si})$ от расстояния L «мишень – подложка» представлена на рисунке 4.15. Теоретические расчеты показывают, что наблюдается плавное увеличение потерь вещества, обусловленное удалением подложки. Добиться наименьших потерь возможно приближением подложки к мишени.

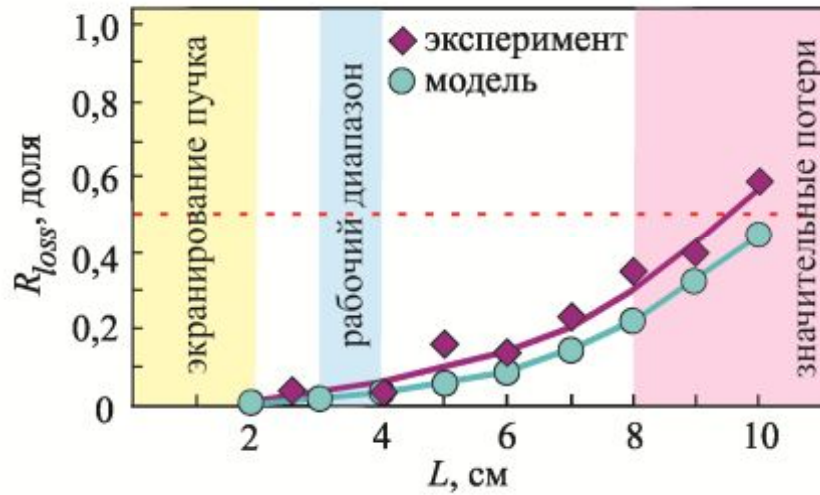


Рисунок 4.15 – Зависимость коэффициента потери ростового вещества R_{loss} (Si) от расстояния L «мишень – подложка»

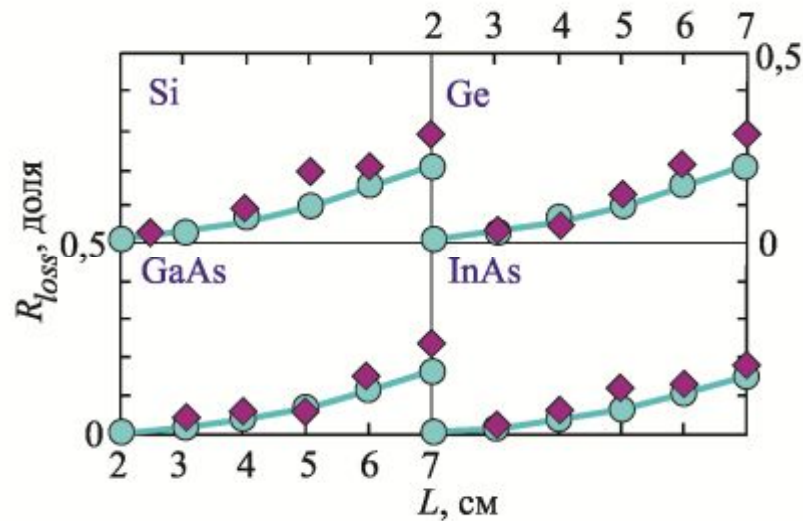


Рисунок 4.16 – Коэффициенты R_{loss} (Si), R_{loss} (Ge), R_{loss} (GaAs), R_{loss} (InAs) в рабочем диапазоне расстояний $L = 3 - 6$ см

При расстоянии $L = 2$ см, модель предсказывает только 1,2% потерь кремния. Увеличение расстояния до $L = 6$ см приводит повышению теоретического коэффициента до $R_{loss}^{meop} = 0,08$. При максимальном расстоянии равному 10 см потери становятся критическими. Модель предсказывает потерю практически половины распыленного ионным пучком ростового вещества ($R_{loss}^{meop} = 0,47$). Экспериментальные результаты для кремния весьма хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Это объясняется использованием в качестве входного параметра модели экспериментально измеренных данных о дифференциальном угловом коэффициенте распыления Y_{δ} .

Данные о рассчитанных и экспериментально измеренных коэффициентах потери ростового вещества $R_{loss}(\text{Ge})$, $R_{loss}(\text{GaAs})$, $R_{loss}(\text{InAs})$ для остальных модельных материалов обобщаются рисунком 4.16. С учетом сведений по кремнию здесь измерения проведены в более узком диапазоне расстояний $L = 3 - 7$ см. Экспериментальные результаты для всех материалов хорошо коррелируют с теорией. Двухкомпонентные соединения имеют меньший коэффициент потери. Вероятно, это обусловлено, как это следует из рисунков 4.5 и 4.6, более узким распределением дифференциального углового коэффициента распыления. Опираясь на данные о коэффициентах потери ростового вещества R_{loss} можно сказать, что при выбранных размерах подложки и мишени оптимальное расстояние L составляет 4 – 6 см. Помимо расстояния L важную роль играет угол падения пучка α . Рассмотрению этого вопроса посвящен следующий параграф.

4.4.2 Угол падения ионного пучка

Изучение зависимости коэффициента потерь ростового вещества R_{loss} от угла падения ионного пучка α проводилось при энергии ионов $E = 150$ эВ. Подложками и мишенями служили однотипные монокристаллические пластины диаметром 50 мм с ориентацией (001). Диаметр ионного пучка составлял 4 см. Ток пучка, как и при исследованиях зависимости R_{loss} от расстояния «мишень –

подложка» поддерживался постоянным и равнялся $I = 120$ мкА. Время осаждения слоя во всех экспериментах составляло 2 часа. Моделирование проводилось для расстояний $L = (3, 4, 5)$ см. Угол α варьировался в диапазоне от 30 до 60° с шагом 5° . Эксперименты ввиду значительной трудоемкости выполнялись с шагом 10° в том же угловом секторе ($30^\circ - 60^\circ$).

Результаты теоретических и экспериментальных исследований зависимости коэффициента потери кремния от угла падения ионного пучка представлены на рисунке 4.17. Выбранные значения расстояний «мишень – подложка» в п. 4.4.1 оптимизированы относительно минимальных потерь ростового вещества, поэтому для всех расстояний L коэффициент R_{loss} меньше 12%. Изменение расстояния на один сантиметр (с 3 до 4 см) показало устойчивость технологического процесса к варьированию геометрии расположения технологической оснастки. Коэффициент потери вещества менее 8%. Теория предсказывает максимум кривой $R_{loss}(\alpha)$ примерно при $\alpha = 35^\circ$. Это обусловлено преимущественным распылением вещества мимо подложки при данном угле. Экспериментальные результаты весьма хорошо согласуются с расчетными данными. Однако, ввиду значительной погрешности метода измерения коэффициента потери (см. выражение (4.25) и описание к нему) не удалось однозначно экспериментально подтвердить наличие максимума зависимости.

Данные о зависимости коэффициента потери германия в зависимости от угла падения ионного пучка, показанные на рисунке 4.18, похожи на аналогичные зависимости для кремния. Максимум кривых размывается и смещается ближе к углу 40° . Коэффициент потери больше чем у кремния. Слабая зависимость коэффициента $R_{loss}(\text{Ge})$ от угла в диапазоне $30 - 50^\circ$ объясняется самой широкой среди исследуемых материалов (Si, GaAs, InAs) диаграммой дифференциального углового коэффициента R_Ω .

Коэффициенты потери двухкомпонентных полупроводников GaAs и InAs, как это следует из рисунков 4.19 и 4.20 более критично зависят от угла падения ионного пучка. В особенности это справедливо для арсенида индия, имеющего

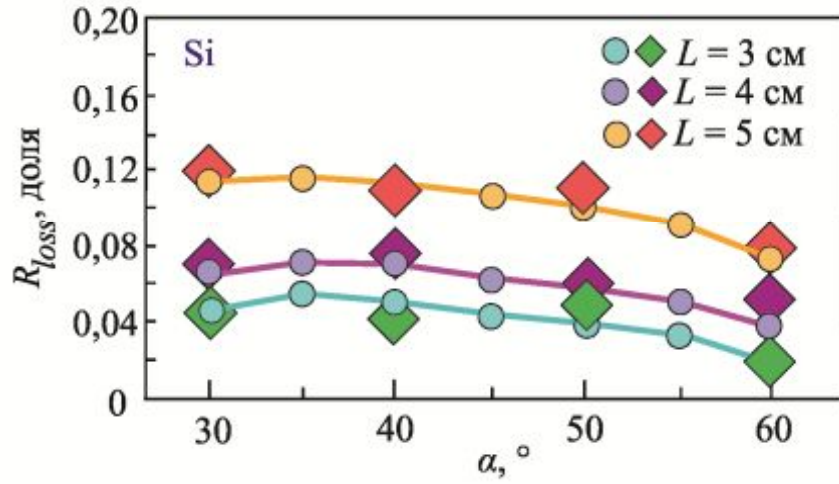


Рисунок 4.17 – Зависимость коэффициента потери R_{loss} (Si) от угла падения ионного пучка α

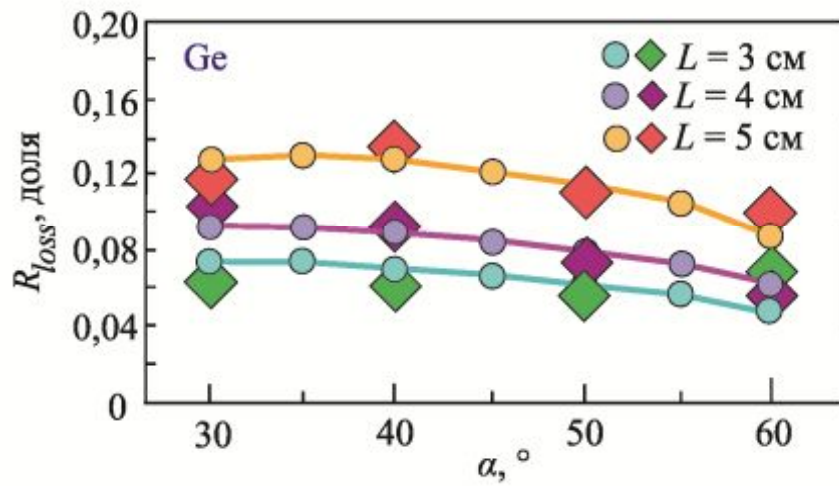


Рисунок 4.18 – Зависимость коэффициента потери R_{loss} (Ge) от угла падения ионного пучка α

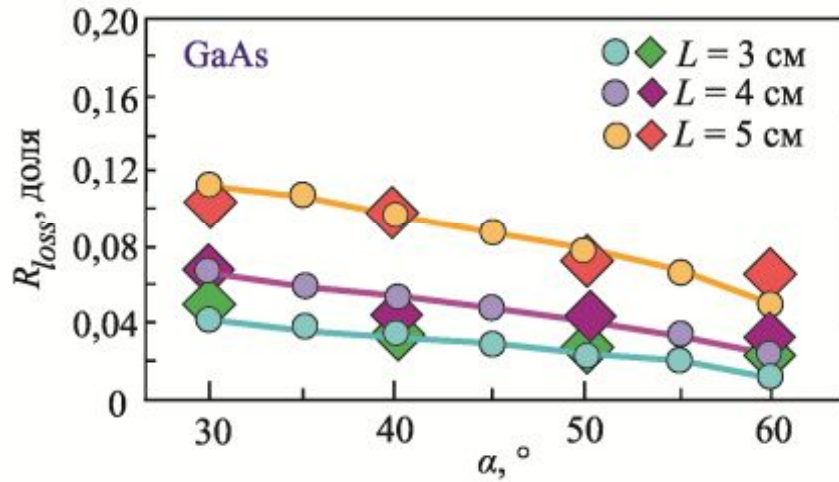


Рисунок 4.19 – Зависимость коэффициента потери R_{loss} (GaAs) от угла падения ионного пучка α

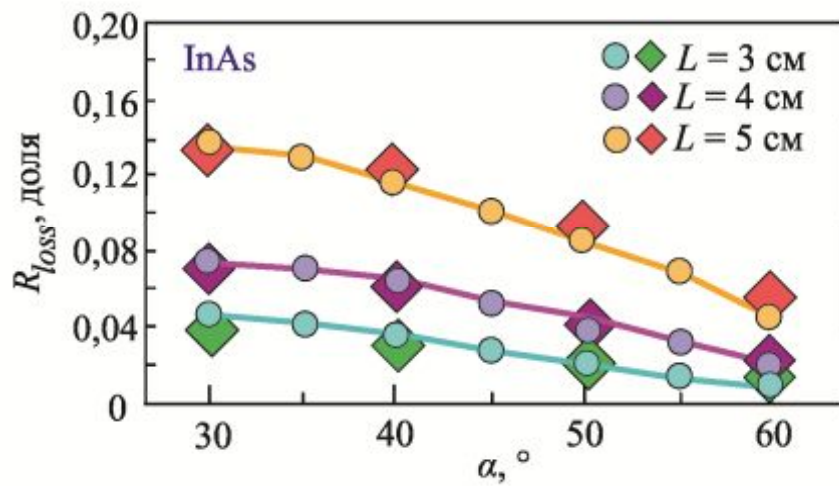


Рисунок 4.20 – Зависимость коэффициента потери R_{loss} (InAs) от угла падения ионного пучка α

наиболее узкую диаграмму дифференциального углового коэффициента распыления (см. рисунок 4.6). При всех расстояниях L наблюдаются весьма существенные потери при малых углах падения пучка, что связано с преимущественным распылением в сектор за пределами подложки. При углах $40 - 60^\circ$ коэффициент потери арсенида галлия и арсенида индия менее 10%. В отличие от зависимостей $R_{loss}(Si)$ и $R_{loss}(Ge)$ у двухкомпонентных полупроводников не имеет максимума кривой в выбранных диапазонах изменения расстояний «мишень – подложка» и углах падения пучка.

4.4.3 Профиль плотности тока

Коэффициент потери ростового вещества R_{loss} является интегральным показателем, характеризующим эффективность использования ростового вещества. Определив в п. 4.4.1 и 4.4.2 оптимальную геометрию расположения технологической оснастки, перейдем к обсуждению результатов моделирования и экспериментальных данных коэффициента равномерности массопотока R_{unf} вблизи поверхности подложки. Этот параметр описывает пространственную неоднородность потока или пространственную карту распределения скоростей роста слоя в различных областях подложки. Количественно задается выражением:

$$R_{unf} \frac{h_{max} - h_{min}}{h_{max}}, \quad (4.26)$$

здесь h_{max} , h_{min} – наибольшая и наименьшая толщина слоя, выращенного на подложке. Отметим, что толщина слоя на практике измерялась по глубине маскированного участка на атомно-силовом микроскопе Solver HV.

Профиль плотности тока зависит от энергии ионов E_{Ar^+} и напряжения на первом управляющем электроде U_{grid} . На рисунке 2.6 показана зависимость тока пучка I_{beam} от напряжения U_{grid} для различных энергий ионов (ускоряющих напряжениях U_{beam}). Диапазон выбирался с учетом получения предельно малых скоростей роста. Для всех используемых энергий E_{Ar^+} зависимости линейно возрастают при увеличении напряжения на первой сетке U_{grid} в диапазоне

от 10 до 400 В. Исследования акцентировались на управлении током пучка при низких энергиях ионов. Видно, что изменяя напряжение на первой сетке ионной пушки можно варьировать ток пучка I_{beam} в диапазоне от 30 до 200 мкА для энергий $E_{Ar^+} = 100 - 300$ эВ. Из этого следует, что процесс ионно-лучевой кристаллизации является достаточно управляемым и обеспечивает возможность практически независимой регулировки энергии ионов от 100 до 500 эВ и тока пучка, обеспечивающих скорости от 0,07 до 0,5 МС/с.

Однако, управление током пучка I_{beam} путем изменения напряжения на первом управляющем сеточном электроде U_{grid} сказывается на профиле распределения плотности тока пучка. Измерения профиля проводилось цилиндром Фарадея с диаметром входного отверстия 1 мм. Результаты для энергии $E_{Ar^+} = 150$ эВ приведены на рисунке 2.7. При малом напряжении на сеточном электроде $U_{grid} = 50$ В пучок сильно размыт. Увеличение напряжения вначале фокусирует пучок. Затем при напряжении U_{grid} больше 300 В пучок расширяется, сохраняя гауссовский тип распределения.

Профиль пучка, очевидно, влияет на однородность распределения массопотока. Экспериментальные исследования однородности массопотока вблизи поверхности подложки проводились путем закрепления на подложке маскирующих элементов. На рисунке 4.21 показана фотография подложки с такими элементами. Ионный пучок падал вдоль выделенного направления. Измерения толщины слоя проводили вдоль диаметра подложки. Результаты исследования при угле падения $\alpha = 50^\circ$ и оптимальном расстоянии «мишень – подложка» (см. п. 4.4.1) равном $L = 4$ см приведены на рисунке 4.22. Линии соответствуют теоретическим расчетам по модели п. 4.3. Ромбами обозначены экспериментальные данные, выраженные в относительных единицах. Действие наименее размытого пучка, формируемого при $U_{grid} = 50$ В, обеспечивает наибольшую равномерность массопотока. Наблюдаются небольшие завалы на краях подложки.

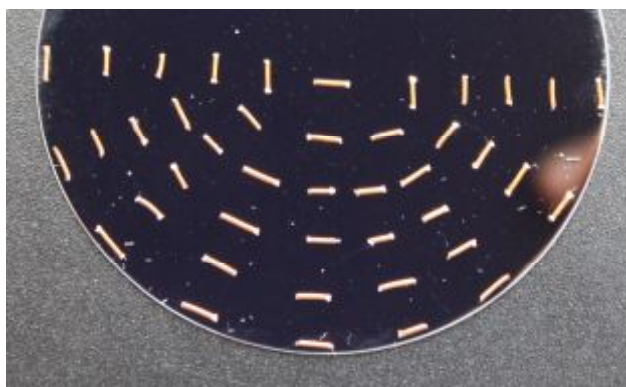


Рисунок 4.21 – Подложка с маскирующими элементами

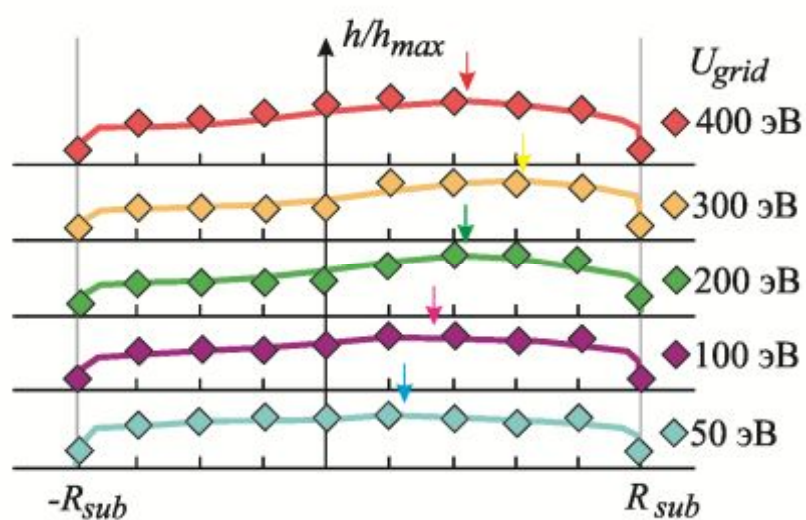


Рисунок 4.22 – Зависимость радиального распределения толщины кремниевого слоя от напряжения U_{grid} для энергии $E_{Ar^+} = 150$ эВ

Максимум кривой асимметричен относительно центра подложки. Это обусловлено дифференциальной угловой зависимостью коэффициента распыления кремния (см. п. 4.1.3). Повышение напряжения U_{grid} приводит к смещению и акцентированию максимума кривой радиального распределения. При напряжении $U_{grid} = 400$ В кривая радиального распределения становится более симметричной по причине возросшего размытия ионного пучка.

Равномерный ростовой массопоток приводит к осаждению слоя одинаковой толщины по всей поверхности подложки. Коэффициент равномерности R_{unf} , введенный в начале п. 4.4., для идеального равномерного массопотока стремится к нулю. Меньшие значения R_{unf} характеризуют лучшее пространственное распределение массопотока. Технологическими параметрами метода ионно-лучевой кристаллизации являются энергия ионов E_{Ar+} и интегральный ток I_{beam} . Первый параметр задается величиной напряжения на управляющем электроде U_{beam} . Вторая величина изменяется путем варьирования напряжения U_{grid} . Укажем, что не все значения токов можно реализовать при заданной энергии ионов E_{Ar+} . Это следует из зависимостей, показанных на рисунке 2.6. На равномерность массопотока влияют профиль ионного пучка (см. рисунок 2.7) и величины дифференциального углового коэффициента распыления используемых модельных материалов (см. рисунки 4.3 – 4.6).

Экспериментальные зависимости коэффициента равномерности R_{unf} , заданного выражением (4.26), от тока ионного пучка I_{beam} при различных E_{Ar+} для кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия обобщены на рисунке 4.23. При энергиях $E_{Ar+} > 500$ эВ технически невозможно достичь малых токов пучка. Поэтому для этих энергий зависимости $R_{unf}(I_{beam})$ представлены только двумя измерениями для токов 150 и 200 мкА. Наилучшая равномерность для всех энергий ионов достигается для германия. Это объясняется широкой диаграммой дифференциального углового коэффициента распыления, сглаживающего неоднородность профиля плотности тока. Напротив, для арсенида индия из-за узкой направленности распыления наблюдается худшая однородность

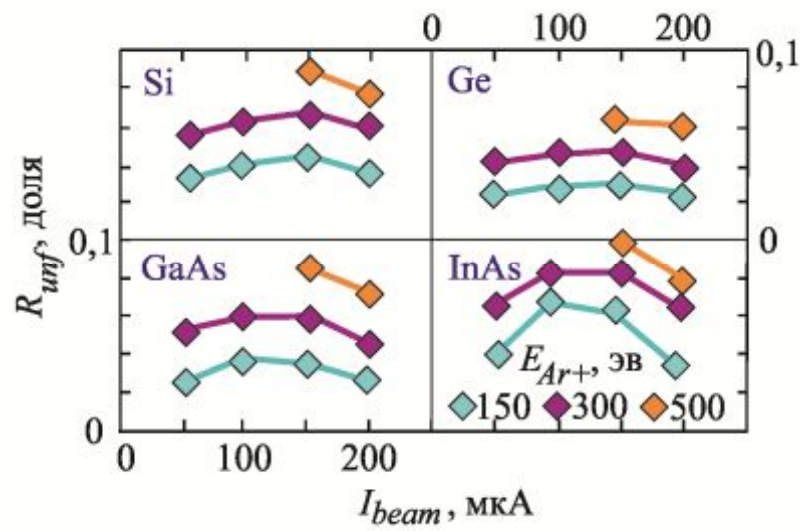


Рисунок 4.23 – Зависимость коэффициента равномерности R_{unf} (Si, Ge, GaAs, InAs) от энергии E_{Ar^+}

массопотока. Впрочем стоит указать, что коэффициент неоднородности для не превышает 10% при энергии ионов 0,5 кэВ. Видно, что низкоэнергетичное распыление ($E_{Ar^+} = 150$ эВ) позволяет обеспечить однородность массопотока не хуже: для кремния – 4%, германия – 3%, арсенида галлия – 4%, арсенида индия – 7%. Проведенный спектр исследований указывает на возможность управления скоростью и однородностью ростового массопотока в достаточно широком диапазоне энергий ионов и токов пучка.

4.5 Выводы по главе 4

1. Исследованы эффекты низкоэнергетического распыления кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия. Установлено, что в процессе травления формируется аморфизированная поверхность, переходящая в стабильную во времени волнообразную структуру, упорядоченную перпендикулярно направлению падения ионного пучка. Установлено, что для получения равномерного по составу массопотока GaAs, необходимо проводить предварительное распыление в течение 3 минут, для InAs в течение 5 минут при экранированных подложках.

2. Получены экспериментальные зависимости коэффициентов Si, Ge, GaAs, InAs от энергии и угла падения пучка в диапазонах $E_{Ar^+} = 100 - 500$ эВ и $\alpha 0^\circ - 75^\circ$. Показано, что в диапазоне энергий от 100 до 300 эВ энергетическая зависимость для этих материалов практически линейна. Установлено, что коэффициенты распыления при нормальной бомбардировке ионами аргона оптимальной энергии $E_{Ar^+} = 150$ эВ равны $Y(Si) = 0,12$, $Y(Ge) = 0,38$, $Y(GaAs) = 0,41$, $Y(InAs) = 0,73$.

3. Установлено, что дифференциальные угловые коэффициенты распыления кремния и германия имеют схожий характер. Максимумы интенсивности распыления симметрично смещены на $15 - 20^\circ$ от нормали. Дифференциальные угловые коэффициенты GaAs и InAs более локализованы вблизи направления падения ионного пучка, что отличает эти материалы от однокомпонентных – кремния и германия.

4. Разработана компьютерная модель, обеспечивающая прогнозирование пространственного распределения массопотока вблизи поверхности подложки в процессе ионно-лучевой кристаллизации модельных полупроводниковых материалов – кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия.

5. Показано, что при оптимальном расстоянии «мишень – подложка» $L = 3 - 4$ см коэффициент потери ростового вещества не превышает: $R_{loss}(\text{Si}) < 0,18$; $R_{loss}(\text{Ge}) < 0,16$; $R_{loss}(\text{GaAs}) < 0,12$; $R_{loss}(\text{InAs}) < 0,14$. Продемонстрировано, что низкоэнергетичное распыление ($E_{Ar^+} = 150$ эВ) позволяет обеспечить однородность массопотока R_{unf} не хуже: для кремния – 4%, германия – 3%, арсенида галлия – 4%, арсенида индия – 7%.

ГЛАВА 5 ИОННО-ЛУЧЕВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

5.1 Ионно-лучевая кристаллизация островковых наноструктур

Выращивание островковых наноматериалов Ge-QD/Si и InAs-QD/GaAs проводилось на экспериментальной установке ионно-лучевой кристаллизации, описанной в пп. 2.2 – 2.3. Для экспериментальных исследований использовались подложки кремния и арсенида галлия, подвергнутые предварительной обработке по процедурам, представленных в п. 2.6. Мишенями служили пластины германия и арсенида индия. Исследование топографии поверхности после осаждения германия и арсенида индия проводили на атомно-силовом микроскопе Solver HV и сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 (см. п. 3.2). Статистическое распределение размеров квантовых точек определялось с учетом восстановления их реальных размеров по разработанной нами методике (см. п. 3.6.1).

5.1.1 Режимы получения

Получение экспериментальных образцов Ge/Si и InAs/GaAs проводилось при различных временах осаждения τ , температурах подложки T_s , токах ионного пучка I и энергии ионов (E_{Ar}). В дальнейшем тексте используется понятие толщина квазислоя d_l . Параметр толщина квазислоя является весьма условным и определяется произведением экспериментальной скорости роста V на время τ проведения процесса ионно-лучевой кристаллизации. Иными словами квазислой – это слой, который мог бы быть осажден на подложке в соответствии со скоростью и временем процесса, если бы не образовывались нанокластеры. Условия выращивания экспериментальных образцов «германий – кремний» и «арсенид индия – арсенид галлия» приведены в таблицах 5.1 – 5.4. Ниже введены следующие обозначения экспериментальных образцов. Первый символ

Таблица 5.1 – Время осаждения

Маркировка	Материал	Время осаждения (τ), с	Температура подложки ($T_{подл}$), °C	Ток ионного пучка (I), мкА	Энергия ионов (E_{Ar}), эВ
В1-Г	Ge	30	400	120	150
В2-Г	Ge	60	400	120	150
В3-Г	Ge	120	400	120	150
В4-Г	Ge	180	400	120	150
В5-Г	Ge	240	400	120	150
В6-Г	Ge	300	400	120	150
В1-ИМ	InAs	30	500	120	150
В2-ИМ	InAs	60	500	120	150
В3-ИМ	InAs	120	500	120	150
В4-ИМ	InAs	180	500	120	150
В5-ИМ	InAs	240	500	120	150
В6-ИМ	InAs	300	500	120	150

Таблица 5.2 – Температура подложки

Маркировка	Материал	Температура подложки ($T_{подл}$), °C	Время осаждения (τ), с	Ток ионного пучка (I), мкА	Энергия ионов (E_{Ar}), эВ
Т1-Г	Ge	300	180	120	150
Т2-Г	Ge	350	180	120	150
Т3-Г	Ge	400	180	120	150
Т4-Г	Ge	450	180	120	150
Т5-Г	Ge	500	180	120	150
Т6-Г	Ge	550	180	120	150
Т1-ИМ	InAs	400	120	120	150
Т2-ИМ	InAs	450	120	120	150
Т3-ИМ	InAs	500	120	120	150
Т4-ИМ	InAs	550	120	120	150
Т5-ИМ	InAs	600	120	120	150
Т6-ИМ	InAs	650	120	120	150

Таблица 5.3 – Ток ионного пучка

Маркировка	Материал	Ток ионного пучка (I), мкА	Температура подложки ($T_{подл}$), °С	Время осаждения (τ), с	Энергия ионов (E_{Ar}), эВ
И1-Г	Ge	60	400	480	150
И2-Г	Ge	90	400	320	150
И3-Г	Ge	120	400	240	150
И4-Г	Ge	180	400	160	150
И1-ИМ	InAs	60	500	240	150
И2-ИМ	InAs	90	500	160	150
И3-ИМ	InAs	120	500	120	150
И4-ИМ	InAs	180	500	80	150

Таблица 5.4 – Энергия ионов

Маркировка	Материал	Энергия ионов (E_{Ar}), эВ	Температура подложки ($T_{подл}$), °С	Время осаждения (τ), с	Ток ионного пучка (I), мкА
Э1-Г	Ge	120	400	270	
Э2-Г	Ge	150	400	240	120
Э3-Г	Ge	200	400	210	120
Э4-Г	Ge	300	400	140	120
Э1-ИМ	InAs	120	500	135	120
Э2-ИМ	InAs	150	500	120	120
Э3-ИМ	InAs	200	500	90	120
Э3-ИМ	InAs	300	500	70	120

определяет технологический параметр: В – время, Т – температура подложки, И – ток ионного пучка, Э – энергия ионов. Второй символ является цифровым и указывает на номер экспериментального образца в ряду однотипных экспериментов. Третий символ бывает двух типов: Г – эксперименты по ионно-лучевой кристаллизации германия на кремнии и ИМ – кристаллизация арсенида индия на поверхности арсенида галлия.

Технологические параметры экспериментов по изучению влияния времени осаждения на размер получаемых наноструктур приведены в таблице 5.1. Ток ионного пучка для обоих материалов выбирался равным $I = 120$ мкА и выдерживался постоянным. Энергия ионов составляла $E_{Ar^+} = 150$ эВ. Угол падения пучка для германия составлял $\alpha = 55^\circ$; для арсенида индия – $\alpha = 50^\circ$. Температура кремниевой подложки при осаждении германия поддерживалась на уровне $T_s = 400$ °С; при осаждении арсенида индия температура подложки арсенида галлия составляла $T_s = 500$ °С. Указанные значения температур подложек выбирались на основе предварительных экспериментов и литературных данных (см. п. 1.2.1).

Условия экспериментов по изучению влияния температуры подложки на ионно-лучевую кристаллизацию модельных наноструктур отражены в таблице 5.2. Ток пучка и энергия ионов выбирались такими же как в экспериментах по исследованию временной зависимости. Отличие времен осаждения германия и арсенида индия (в два раза) обусловлено примерно двукратной разницей скоростей осаждения этих материалов. Температурные диапазоны для ионно-лучевой кристаллизации германия и арсенида индия отличаются на сто градусов, что связано с низкотемпературным ростом квантовых точек германия.

Исходные данные для получения образцов, позволивших изучить влияние тока ионного пучка, представлены в таблице 5.3. Энергия ионов выбиралась равной $E_{Ar^+} = 150$ эВ и выдерживалась постоянной. Температура подложки для экспериментов по кристаллизации германия равнялась $T_s = 400$ °С, для арсенида индия $T_s = 500$ °С. Время осаждения выбиралось так, чтобы сохранить

одинаковую толщину наращиваемого квазислоя. Ток ионного пучка изменялся в рабочем диапазоне ионного источника от 60 до 150 мкА (см. калибровочный график на рисунке 4.21).

Изучение зависимости ионно-лучевой кристаллизации от энергии ионов проводилось в условиях, приведенных в таблице 5.4. Ранее показано, что энергия ионов влияет на коэффициент распыления модельных материалов и, следовательно, на скорость осаждения (см. п. 4.1.1). С учетом экспериментальных данных на рисунках 4.1-4.2 время осаждения корректировалось с целью получения квазислоев одинаковой толщины. Диапазон варьирования энергии 150–300 эВ выбирался с учетом результатов моделирования и экспериментального исследования формирования ростового потока (см. п. 4.4). Выбор верхнего предела обосновывается необходимостью получения низких скоростей роста и равномерностью распределения плотности потока.

В следующих параграфах представлен анализ результатов исследования влияния времени процесса, температуры подложки и плотности массопотока на распределение по размерам и поверхностную плотность квантовых точек для гетеросистем Ge/Si и InAs/GaAs, полученных ионно-лучевой кристаллизацией.

5.1.2 Время осаждения

Осаждение ростового материала на подложку при ионно-лучевой кристаллизации сопровождалось эволюцией морфологии поверхности [223-226]. Для выбранных модельных гетеросистем наблюдался рост по механизму Странского – Крастанова (см. п. 1.2.1), что делает рассматриваемый технологический метод схожим с молекулярно-лучевой эпитаксией [227], осаждением из металлоорганических соединений и, в определенной степени, с жидкофазной эпитаксией (см. п. 1.2.5). Однако метод ионно-лучевой кристаллизации имеет некоторые свойственные ему особенности. Опираясь на данные литературного обзора (см. п. 1.3.5) и экспериментальные результаты по

формированию ростового массопотока (см. п. 4.4) задавались первоначальные параметры технологического процесса для наноматериалов Ge/Si и InAs/GaAs.

Получение квантовых точек германия осуществляли при постоянном токе ионного пучка $I = 120$ мкА и температуре подложки $T_s = 400$ °С. Энергия ионов составляла $E_{Ar^+} = 150$ эВ. Угол падения пучка выдерживался во всех экспериментах равным $\alpha = 55^\circ$. Ионный ток такой величины согласно данным графика 4.2 создавал ростовой поток, позволявший осаждать германий со скоростью $0,04$ МС/с. На рисунке 5.1 показано изменение морфологии поверхности при различных временах осаждения германия. После наращивания слоя в течение $\tau = 30$ секунд на поверхности образовался смачивающий слой, как это показано на рисунке 5.1,а. Прерывание процесса после трехминутного осаждения приводило к образованию квантовых точек *hut*-типа (см. рисунок 5.1,б). Дальнейшее осаждение в течение $\tau = 5$ минут привело к развитию формы квантовых точек (см. рисунок 5.1,в). Наблюдается трансформационный переход «*hut* – *dome*». Отметим, что для системы «германий – кремний» всегда наблюдалось одновременное сосуществование обоих типов квантовых точек. Уже на ранних стадиях осаждения образовывались квантовые точки *hut*- и *dome*-типов.

Исследование эволюции морфологии наращиваемого слоя InAs/GaAs при ионно-лучевой кристаллизации проводили при постоянном токе ионного пучка $I = 120$ мкА и температуре подложки $T_s = 500$ °С. Угол падения выдерживался равным $\alpha = 50^\circ$. Энергия равнялась $E_{Ar^+} = 150$ эВ. Скорость осаждения в указанных условиях достигала $V = 0,09$ МС/с. Полуминутный рост позволил сформировать смачивающий слой, содержащий ранние центры зарождения квантовых точек. Трехминутный рост привел к формированию массива квантовых точек. Осаждение в течение пяти минут вызвало разрастание квантовых точек *hut*-типа и их трансформацию в квантовые точки *dome*-типа.

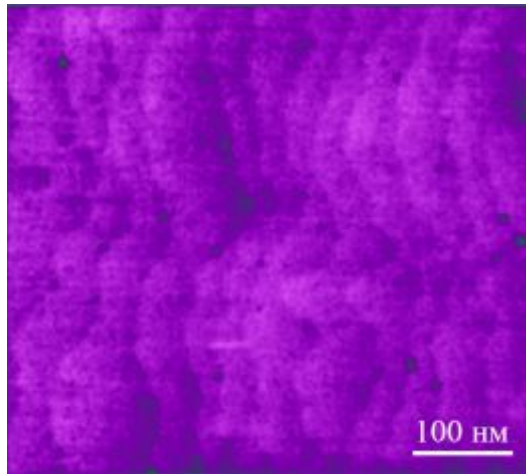
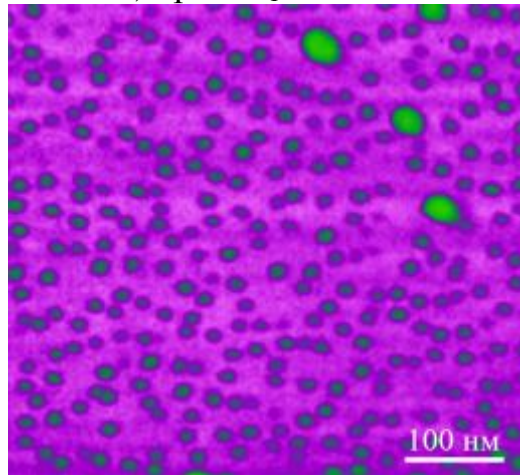
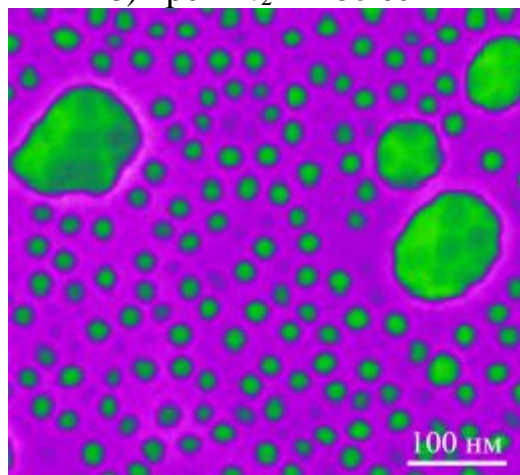
а) время $t_1 = 30$ секб) время $t_2 = 180$ секв) время $t_3 = 300$ сек

Рисунок 5.1 – Развитие морфологии поверхности Ge/Si от времени процесса ионно-лучевой кристаллизации

Заключительной стадией ионно-лучевой кристаллизации при временах осаждения более получаса являлось образование сплошной пленки с ярко выраженным рельефом, содержащей дислокации несоответствия.

Описанные трансформационные переходы, сопровождающие ионно-лучевую кристаллизацию, графически представлены на рисунке 5.2, где использованы аббревиатуры: СМ – смачивающий слой, СП – сплошной слой, формирующийся на поздних стадиях ионно-лучевой кристаллизации. Количественным параметром служит усредненный латеральный размер nanoостровков D_{cp} . Определение D_{cp} для каждого времени осаждения τ , приведенного в таблице 5.1, проводилось в автоматическом режиме по данным атомно-силовой микроскопии. Измерения всегда выполнялись в центральной части подложки. Размер области сканирования составлял 3x3 мкм. Полученные кривые для систем Ge/Si и InAs/GaAs коррелируют друг с другом. Разделение на *hut*-кластеры и *dome*-кластеры в данном случае не проводилось. Однако, квантовые точки этих типов заметно отличаются по размерам. Преимущественное образования *dome*-кластеров повышает их количество. При этом количество *hut*-кластеров сокращается. Это отражается на кривой в виде области трансформационного перехода.

Важно отметить существование временного диапазона, в котором размеры квантовых точек обеих модельных полупроводниковых гетеросистем меняются незначительно. Наличие таких диапазонов придает процессу ионно-лучевой кристаллизации технологическую устойчивость. Укажем, что подобные диапазоны существуют также и при иных температурах подложки. Осаждение ростового материала в этих диапазонах приводит к дополнительному зарождению квантовых точек и, следовательно, повышает поверхностную плотность массива квантовых точек. Именно в таких областях устойчивости преимущественного существования квантовых точек *hut*-типа проводились изучения влияния температуры подложки, энергии и плотности ионного потока.

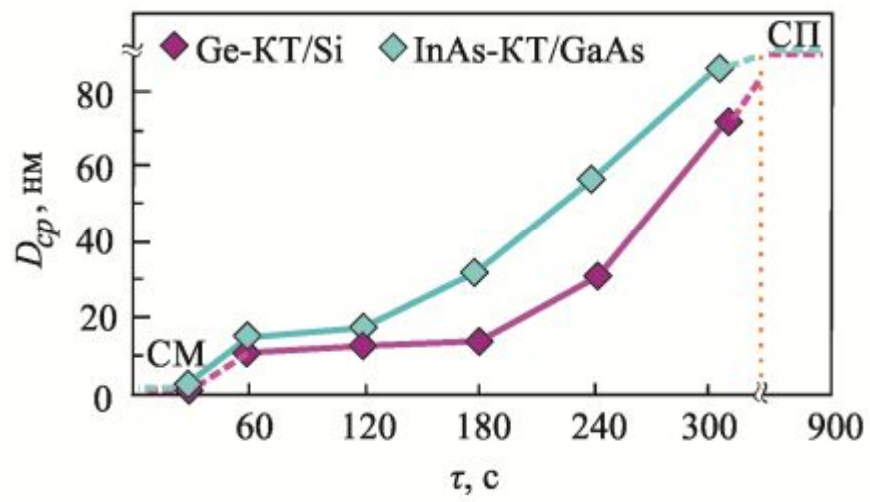


Рисунок 5.2 – Хронограмма трансформационных переходов Ge/Si и InAs/GaAs при ионно-лучевой кристаллизации

5.1.3 Температура подложки

Изучение влияния температуры подложки на особенности ионно-лучевой кристаллизации наностроек германия на кремнии и арсенида индия на арсениде галлия проводилось при фиксировании остальных параметров процесса. Условия проведения экспериментов приведены в таблице 5.2. Энергия ионов и ток пучка равнялись соответственно $E_{Ar} = 150$ эВ и $I = 120$ мкА. Время осаждения выбиралось на основании результатов исследований временной зависимости процесса ионно-лучевой кристаллизации, отраженной на рисунке 5.2. Время осаждения германия составляло $\tau = 180$ с, что позволяло, как будет показано ниже, сформировать смачивающий слой, покрытый массивом квантовых точек преимущественно *hut*-типа. Осаждение арсенида индия прекращалось через двухминутный промежуток времени. Выбор меньшего времени обусловлен двумя причинами. Во-первых, скорость осаждения InAs в два раза больше скорости осаждения Ge. Во-вторых, смачивающий слой арсенида индия примерно в полтора раза тоньше аналогичного слоя арсенида индия. Кроме того, согласно данным временной зависимости процесса также наблюдается преимущественное формирование *hut*-квантовых точек арсенида индия.

На рисунке 5.3 в обобщенном виде представлены гистограммы распределения по размерам германиевых наностроек, выращенных ионно-лучевой кристаллизацией при варьировании температуры в интервале от 300 до 550 °С. Отметим дву模альное сосуществование наностроек.

При низких температурах $T = 300 - 400$ °С наблюдается незначительное увеличение средних размеров островков *hut*-тип с 12 до 18 нм. Островковые структуры *dome*-типа в этих температурных условиях имеют средний латеральный размер вблизи 60 нм. При температурах выше 500 °С размеры *hut*-точек смещаются к 23 – 25 нм. Этот процесс сопровождается массовым развитием *dome*-структур. Большие островки достигают 70 нм. Их плотность увеличивается.

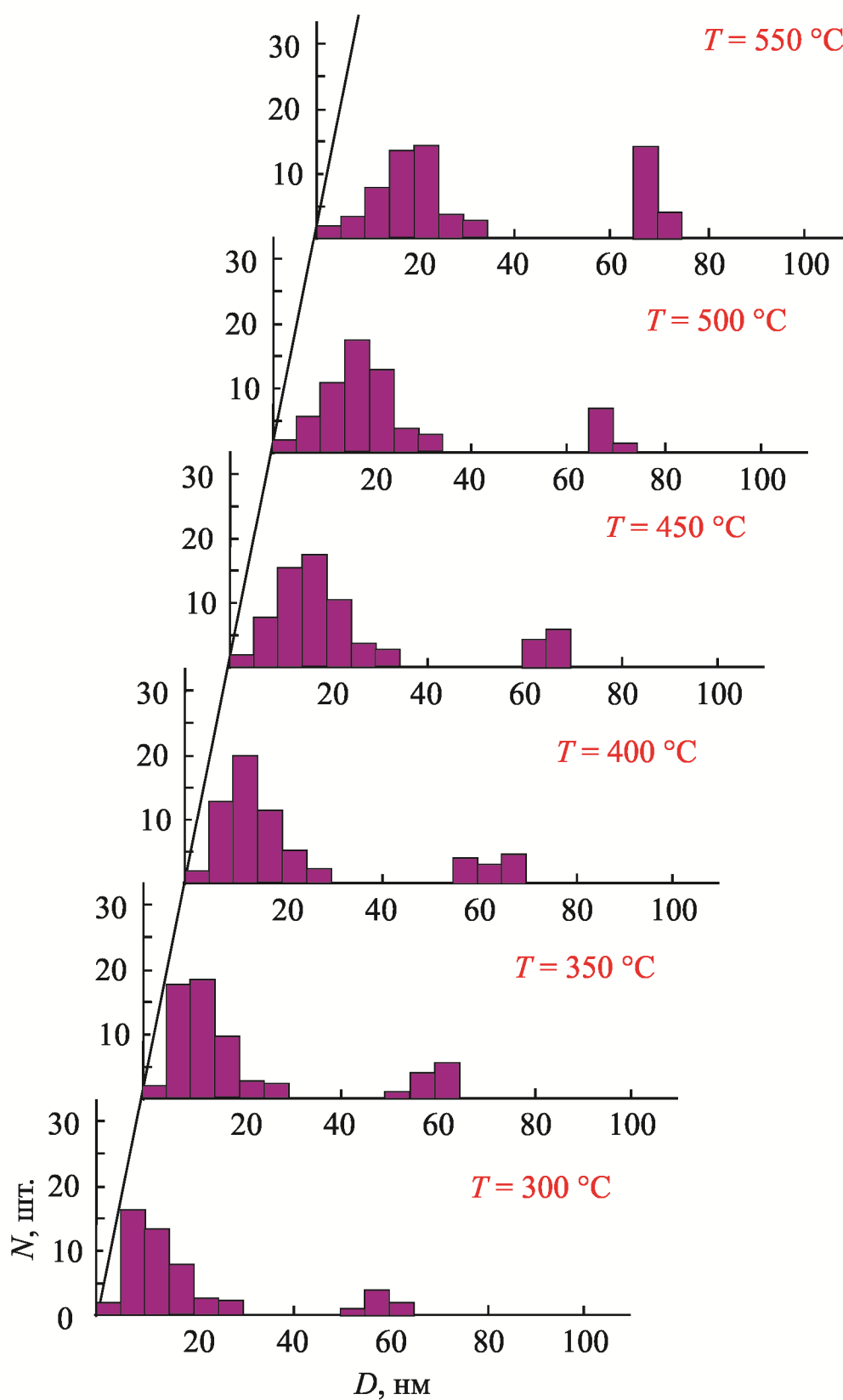


Рисунок 5.3 – Гистограммы распределения латеральных размеров наностроек Ge/Si(001), полученных ионно-лучевой кристаллизацией при различных температурах подложки

Варьирование температуры подложки отражается на распределении размеров наностроек InAs в соответствии с данным рисунком 5.4. Наблюдается, как и для гетеросистемы Ge/Si, эффект укрупнения квантовых точек с ростом температуры. Однако, оптимальный диапазон находится примерно на 150 °C выше, чем при кристаллизации германиевых нанокластеров. Средние размеры островков InAs при температурах ниже 500 °C не превышают 20 нм. Укажем, что для гетеросистемы InAs/GaAs(001) структурный переход hut→dome при температуре 650 °C становится размытым. Одновременно образуются наностройки всех размеров от 10 до 100 нм.

Гистограммы распределения по размерам характеризуют однородность формируемого массива квантовых точек. Обработывая гистограммы можно получить информацию о средних размерах островков для гетеросистем Ge/Si и InAs/GaAs, представленную на рисунке 5.5. Повышение температуры подложки приводит к расширению латеральных размеров наностроек как германия, так и арсенида индия. Ионно-лучевую кристаллизацию германиевых наноструктур целесообразно проводить в температурном интервале 350 – 400 °C. Размеры островков не превышают 15 нм. Дисперсия не больше 28%. Квантовые точки hut-типа в гетеросистеме InAs/GaAs оптимально выращивать описываемым методом в диапазоне температур 450 – 500 °C. Температурные зависимости не линейны. Наблюдаются сильный рост при средних температурах. При высоких температурах подложки «хвосты» асимптотически стремятся к некоторым равновесным значениям. Они менее выражены для германия и проявляются при температурах выше 500 °C. Для арсенида индия, вероятно, вследствие более сложной формы hut-структур (см. п. 5.1.2), экспоненциальное увеличение размеров островков явно проявляется при температурах, превышающих границу в 550 °C. Отдельно укажем на факт увеличения размеров dome-структур при повышении температуры подложки. Зависимость практически линейна для обоих типов исследуемых модельных гетеросистем.

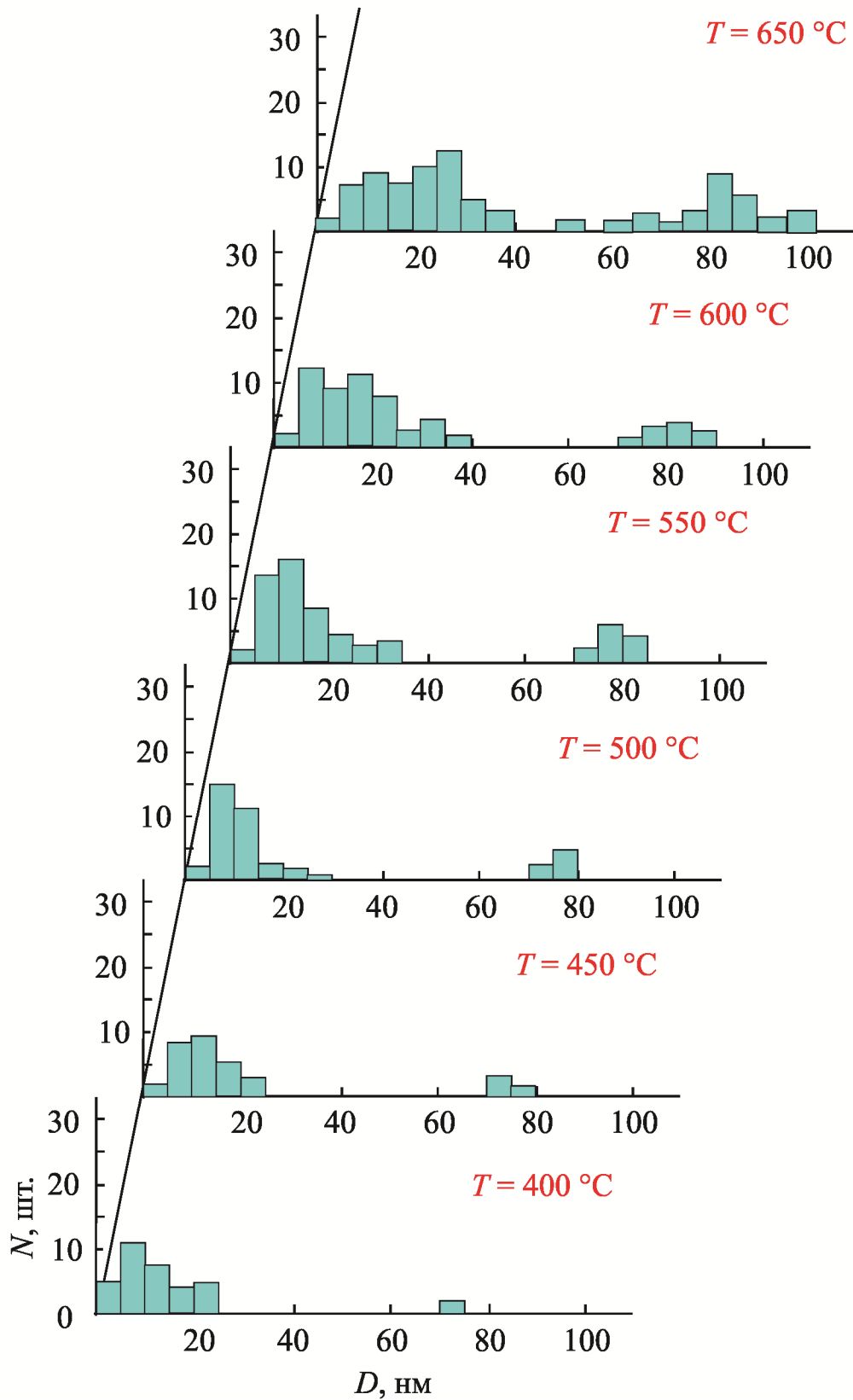


Рисунок 5.4 – Гистограммы распределения латеральных размеров нанодоменов $\text{InAs}/\text{GaAs}(001)$, полученных ионно-лучевой кристаллизацией при различных температурах подложки

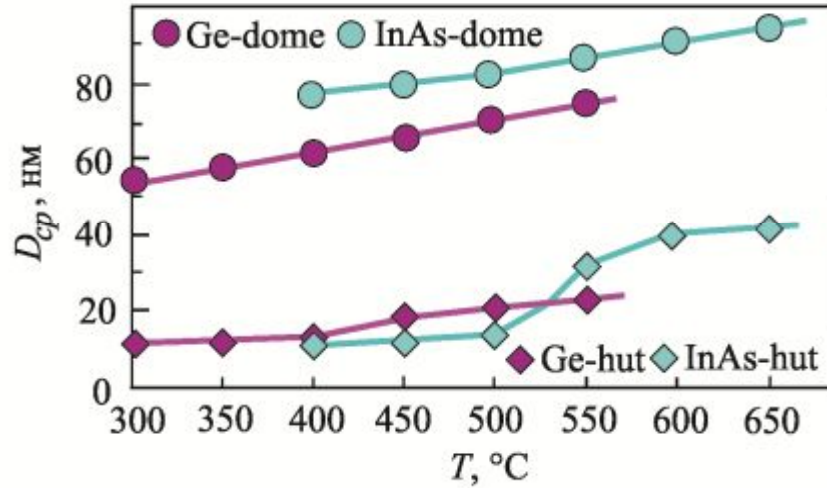


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость средних размеров наноструктур германия и арсенида индия, выращенных ионно-лучевой кристаллизацией

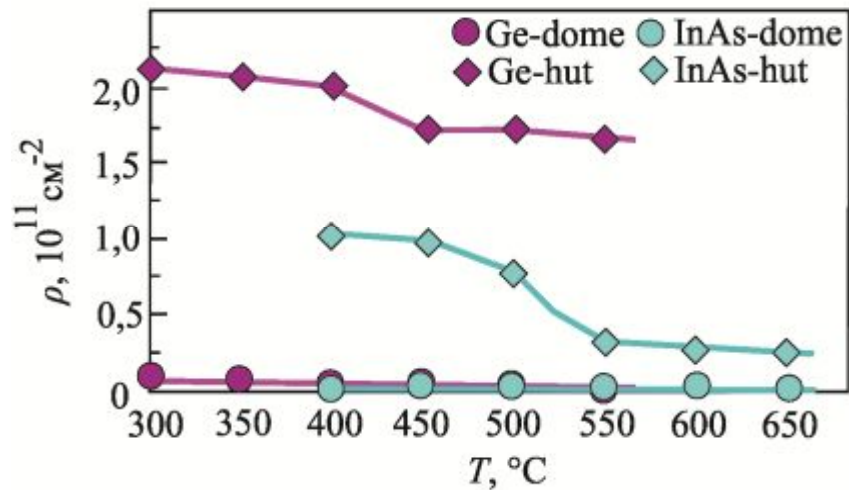


Рисунок 5.6 – Температурная зависимость поверхностной плотности наноструктур германия и арсенида индия, выращенных ионно-лучевой кристаллизацией

Поверхностная плотность наностроек является температурно-зависимым параметром. Рисунок 5.6 отражает экспериментально измеренную поверхностную плотность наностроек Ge и InAs в указанных выше температурных интервалах. Полученные зависимости являются обратными по отношению к аналогичным зависимостям среднего размера наностроек. Увеличение температуры вначале практически не сказывается на поверхностной плотности. При температурах 350 – 400 °С поверхностная плотность германиевых квантовых точек превышает $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Затем следует спад, сопровождающийся снижением поверхностной плотности ниже $1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Для системы InAs/GaAs эта зависимость более критична. При температуре выше 500 ° наступает существенное снижение поверхностной плотности с $1,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ до $0,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Наличие полос устойчивости для германия ($T = 350 - 400 \text{ °С}$) и для арсенида индия ($T = 450 - 500 \text{ °С}$) указывает на возможность получения методом ионно-лучевой кристаллизации массива квантовых точек с приемлемо высокой для создания фотоэлектрических преобразователей плотностью наностроек.

5.1.4 Ионный ток

Управление величиной ионного тока технологически осуществляется изменением давления на входе подачи рабочего газа (см. п. 2.3.1) или варьированием напряжения на управляющем электроде U_{grid} (см. п. 2.3.3). Второй способ предпочтительнее. Обоснование его применения и калибровочные графики представлены на рисунке 2.1. Результаты оптимизации равномерности формирования ростового массопотока для различных токов ионного пучка описаны в п. 4.4.3. Исследования влияния ионного тока на геометрические свойства квантовых точек модельных материалов проведено в этих ранее установленных оптимальных диапазонах.

Технологические условия проводимых исследований отражены в таблице 5.3. Температура подложек при кристаллизации германия составляла $T_{подл} = 400 \text{ °С}$; при кристаллизации арсенида индия – $T_{подл} = 500 \text{ °С}$. Энергия ионов

поддерживалась на уровне $E_{Ar} = 150$ эВ. Ток ионного пучка изменялся от 60 до 180 мкА. Время осаждения выбирали с учетом получения во всех экспериментах квазислоев одинаковой толщины.

Повышение ионного тока незначительно отражается на величине средних латеральных размеров квантовых точек как для системы Ge/Si, так и для гетеропары InAs/GaAs (см. рисунок 5.7) [228-229]. Однако, при больших токах ($I = 180$ мкА) германиевые nanoостровки достигают средних размеров 19 нм (*hut*) и 62 нм (*dome*). В случае InAs наблюдается та же закономерность возрастания размеров с 9 нм (*hut* при токе $I = 60$ мкА) до 21 нм (*hut* при токе $I = 180$ мкА); *dome*-структуры разрастаются с 77 нм ($I = 60$ мкА) до 83 нм ($I = 180$ мкА).

Латеральные размеры квантовых точек задают положение квантованных энергетических уровней (см. п. 1.1.6). Помимо этого важно знать разброс квантовых точек по размерам, определяющий качество массива nanoостроек, который принято характеризовать среднеквадратичным отклонением σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (D_i - D_{cp})^2}, \quad (5.1)$$

где N – число квантовых точек на поверхности измеряемой площадки, D_i и D_{cp} – измеренный и средний латеральные размеры квантовых точек.

Средний размер здесь и ранее (пп. 5.1.2 – 5.1.3) определялся как среднее арифметическое выборки из массива размеров квантовых точек, определенных на основе данных атомно-силовой микроскопии с применением разработанной нами методики деконволюции (см. п. 3.6.1):

$$D_{cp} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i. \quad (5.2)$$

Воспользуемся отношением среднеквадратичного отклонения к среднему латеральному размеру (σ/D_{cp}) для определения однородности массива [230]. Это отношение будем выражать не в долях единицы, а в процентах. Результаты изучения влияния величины ионного тока на однородность размеров квантовых точек Ge/Si и InAs/GaAs проиллюстрированы рисунком 5.8.

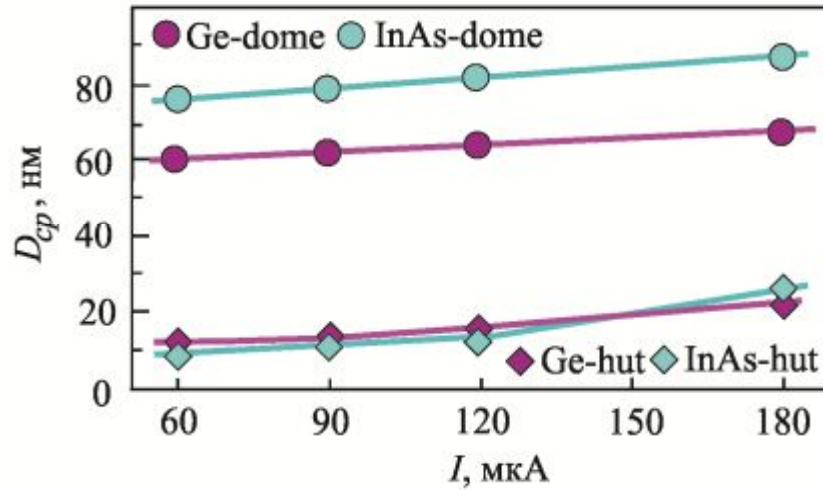


Рисунок 5.7 – Зависимость средних размеров наноструктур германия и арсенида индия от тока ионного пучка

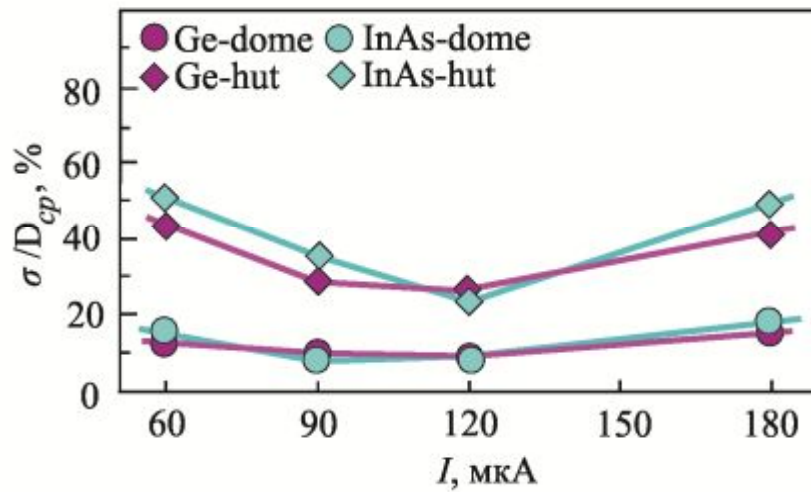


Рисунок 5.8 – Зависимость среднеквадратичного отклонения размеров наноструктур германия и арсенида индия от тока ионного пучка

Увеличение ионного тока вызывает повышение массопотока (скорости осаждения), что приводит к большему осаждению атомов на поверхность подложки в момент зарождения и развития квантовых точек. Это создает условия для формирования более однородных островков. Достигая некоторого значения 90 – 100 мкА для германия и 110 – 120 мкА для арсенида галлия, наблюдается наименьший разброс размеров. Далее при повышении величины тока падающие атомы не успевают одновременно встраиваться в растущие квантовые точки. Появляется возможность для поверхностной диффузии адатомов, что проявляется в неоднородном разрастании квантовых точек. Описанный эффект наглядно демонстрируется увеличением σ при токах выше 150 мкА. Наименьшая достигнутая однородность для *hut*-точек германия составила 31%, для *hut*-точек арсенида индия 26%. Куполообразные *dome*-структуры проявили большую устойчивость к изменению плотности тока, что обусловлено их большими размерами, когда время встраивания адатомов в такие структуры не столь критично. Однородность размеров больших квантовых точек для обоих типов модельных материалов при токах 90 – 120 мкА не хуже 12%.

Увеличение ионного тока, прежде всего, сказывается на формировании более плотных массивов квантовых точек. Сказанное подтверждается данными электронных микрофотографий, приведенных на рисунке 5.9, полученных для токов $I_1 = 60$ мкА и $I_2 = 120$ мкА. Обобщение результатов исследований влияния величины тока на плотность массива квантовых точек проведено на рисунке 5.10. Сравнивая электронные микроизображения и данные графиков, на первый взгляд, кажется, что необходимо еще увеличить ток с целью получения более плотного массива наноструктур. Однако реализации этой идеи препятствуют физическая и техническая причины. Физическая причина заключается в увеличении разброса размеров квантовых точек, о чем было сказано выше. Техническая причина состоит в том, что увеличение тока приводит к большему размытию профиля ионного пучка, и, как следствие, к значительной потере ростового вещества, загрязнению камеры и ухудшению эпитаксиальных условий.

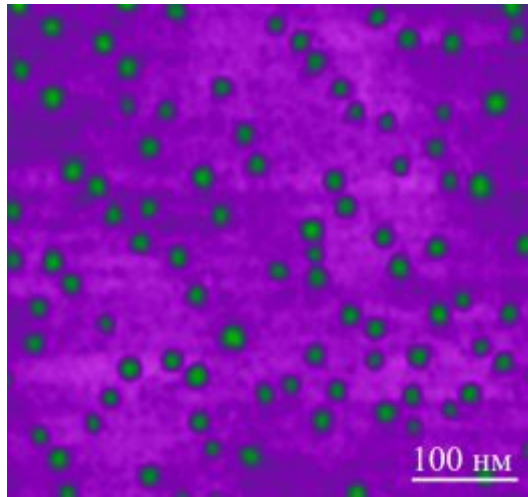
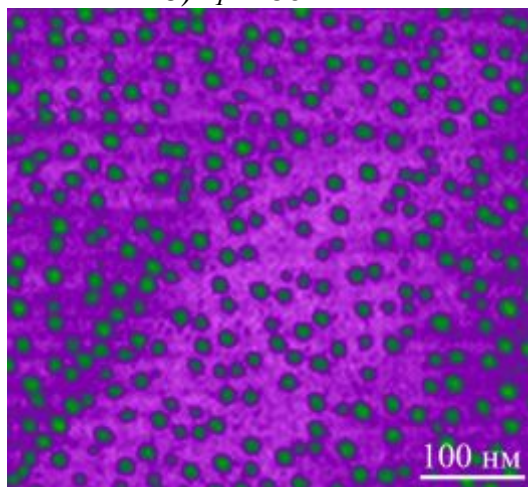
б) $I_1 = 60 \text{ мкА}$ в) $I_2 = 120 \text{ мкА}$

Рисунок 5.9 – Массивы наностроек германия, полученные ионно-лучевой кристаллизацией при различных значениях ионного тока

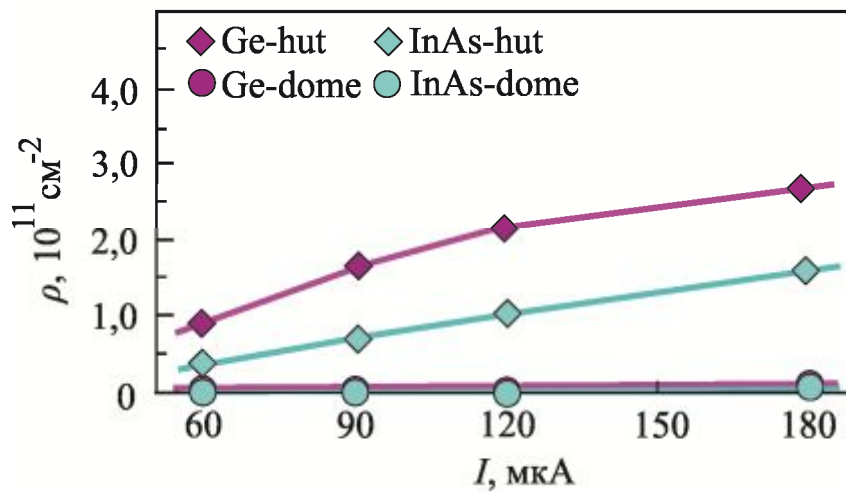


Рисунок 5.10 – Зависимость поверхностной плотности наностроек германия и арсенида индия от тока ионного пучка

Попытка приближения подложки к мишени создает сильную неоднородность толщины формируемого квазислоя. На практике это приводит к значительному различию плотности и размеров островков в центре и периферийных областях подложек.

5.1.5 Энергия ионов

Энергия ионов аргона, бомбардирующих мишень, задает скорость (см. п. 4.1.1) и пространственное распределение (см. п. 4.1.3) ростового массопотока [231]. Получение нанометровых квазислоев требует использование минимально технологических возможных скоростей, что делает нецелесообразным распыление с энергиями больше 300 эВ. Помимо этого, при бомбардировке высокоэнергетичными ионами наблюдается заметная неравномерность кинетических энергий распыляемых атомов. Подробнее влияние этого эффекта на качество получаемых массивов nanoостровков рассмотрено в конце этого параграфа.

Основываясь на результатах, обсуждаемых в пп. 5.1.2 – 5.1.4, температура кремниевой подложки при кристаллизации германия составляла $T_{подл} = 400$ °С, температура арсенид галлиевой подложки при осаждении арсенида индия – $T_{подл} = 500$ °С. Ток пучка выбирался равным $I = 120$ мкА. Время осаждения подбиралось с учетом получения одинаковых толщин квазислоев. Эксперименты проводились при четырех различных энергиях ионов аргона. Экспериментальные условия исследования энергетической зависимости процесса ионно-лучевой кристаллизации представлены в таблице 5.4. Нижняя граница энергий составляла $E_{Ar} = 120$ эВ и обусловлена техническими возможностями ионного источника. Средний латеральный размер формируемых nanoостровков германия и арсенида индия зависит от энергии ионов аргона нелинейным образом, как это следует из рисунка 5.11. Наименьшие размеры наблюдается в окрестности энергий 150 – 200 эВ, когда образуются квантовые точки с размерами менее 20 нм. Дальнейшее повышение энергии приводит к возрастанию размеров.

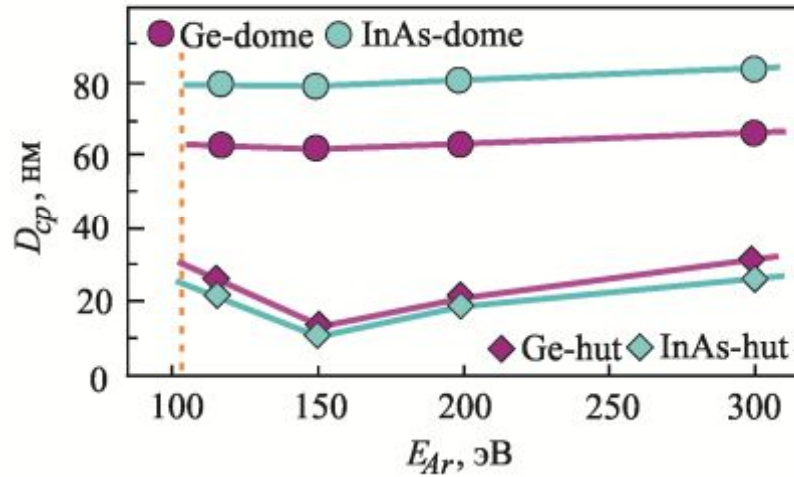


Рисунок 5.11 – Зависимость средних размеров наностроек германия и арсенида индия от энергии ионов

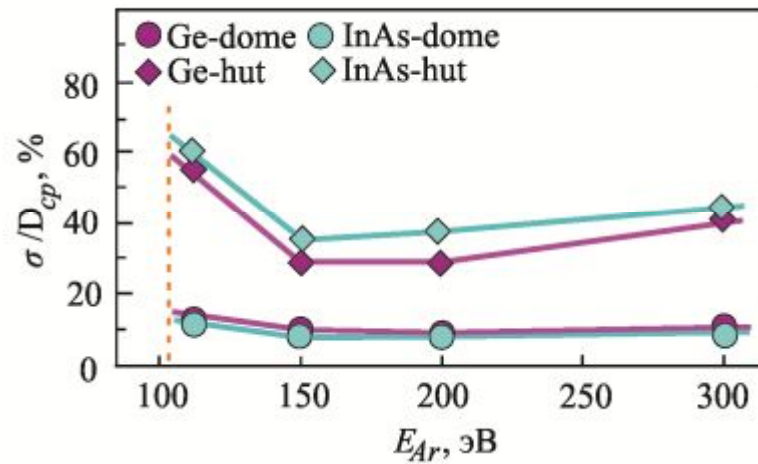


Рисунок 5.12 – Зависимость среднеквадратичного отклонения размеров наностроек германия и арсенида индия от энергии ионов

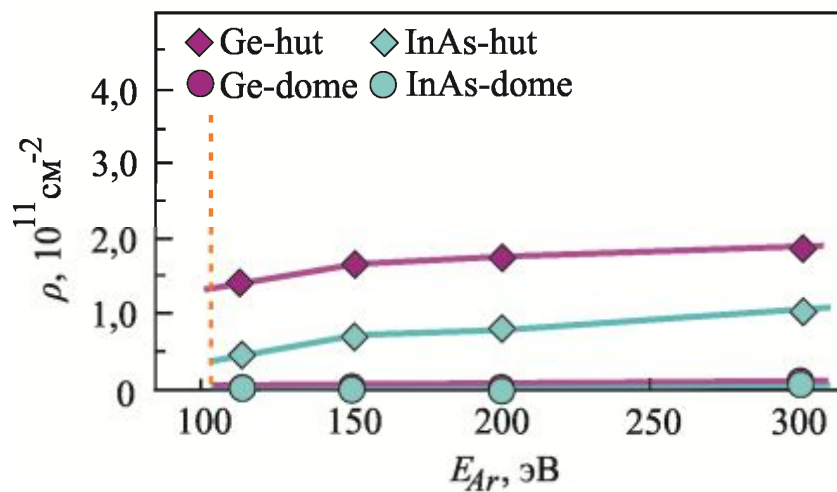


Рисунок 5.13 – Зависимость поверхностной плотности наностроек германия и арсенида индия от энергии ионов

Интересно отметить, что при энергии $E_{Ar} = 120$ эВ размеры островков составляют для германия – 28 нм, для арсенида индия – 23 нм. По-видимому, это обусловлено значительным разбросом энергий первичных бомбардирующих ионов. Ранее в п. 2.3.2 отмечалось, что при энергиях вблизи 100 эВ ионная пушка Кауфмана создает нестабильный по моноэнергетическим условиям пучок. Это обусловлено особенностью устройства сеточных экстракторов. Отметим, что сказанное касается *hut*-структур. Размеры куполообразных *dome*-структур практически не зависят от энергии и составляют примерно 60 нм для германия и 80 нм для арсенида индия.

Основываясь на разбросе энергий ионов в пучке низких энергий, можно объяснить наблюдаемое на рисунке 5.12 явление увеличения дисперсии размеров nanoостровков при энергиях пучка 120 эВ. В этом случае формируются квантовые точки с удельным среднеквадратичным отклонением латеральных размеров более 50% для обоих типов модельных гетеросистем. При энергии 150 эВ этот параметр резко снижается и составляет для германия 30%; для арсенида индия – 38%. Затем наблюдается медленный и практически линейный рост разброса квантовых точек по размерам. При максимальных в наших экспериментах энергиях пучка ($E_{Ar} = 300$ эВ) величина σ/D_{cp} не превышает 50%. Выявлена слабая зависимость дисперсии размеров *dome*-структур от энергии падающих ионов.

Поверхностная плотность nanoостровков незначительно увеличивается с ростом энергии ионов (см. рисунок 5.13). Это объясняется тем, что плотность квантовых точек, прежде всего, зависит от плотности ростового потока, который определяется величиной ионного тока, а не энергией. Изменения плотности коррелируют с зависимостями коэффициента распыления от энергии ионов.

Поверхностная плотность nanoостровков германия достигала порядка $2 \cdot 10^{11}$ см⁻², арсенида индия составляла около $1 \cdot 10^{11}$ см⁻². Укажем, что выбранные и используемые в предыдущих параграфах значения энергии ионов в 150 эВ основывались на установленных здесь энергетических закономерностях.

5.2 Ионно-лучевая кристаллизация однослойных наноматериалов

5.2.1 Ростовые условия

Наноматериалы, полученные методом ионно-лучевой кристаллизации в п. 5.1, содержат массивы nanoостровков модельных материалов. В таком виде они не могут использоваться для создания оптоэлектронных приборов. Необходимо нанести покровный слой и нарастить контакты для получения простейшего устройства, демонстрирующего эффекты размерного квантования носителей заряда. Ранее методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии изучено влияние технологических режимов на тип и размеры кристаллизующихся на поверхности nanoостровков. Перейдем к непосредственному исследованию эффекта квантования методом вольт-фарядных измерений (сп. п. 5.2.2).

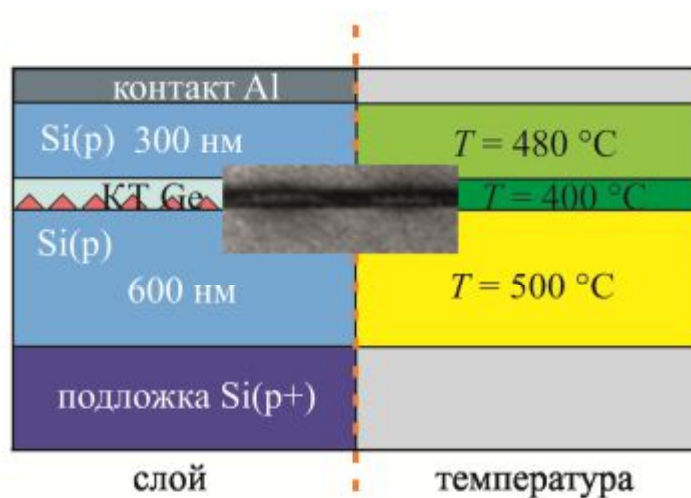
Экспериментальные образцы получали последовательным наращиванием слоев матричного материала, содержащих внутри слой квантовых точек [232-235]. Схематично образцы серий ВФ-Г и ВФ-ИМ показаны на рисунке 5.14. Обозначения ВФ0 указывают на отсутствие внутреннего слоя квантовых точек. В остальном условия выращивания и архитектура этих образцов идентичны тестовым структурам ВФ1 – ВФ3. Левая часть рисунка является слоевым сечением образца. Правая часть схематично показывает температурные условия нанесения соответствующих слоев.

На подложку кремния марка $\text{Si}(\text{p}^+)$ методом ионно-лучевой кристаллизации наносили слой кремния толщиной 600 нм, используя мишени легированные бором. Дырочная концентрация не превышала $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

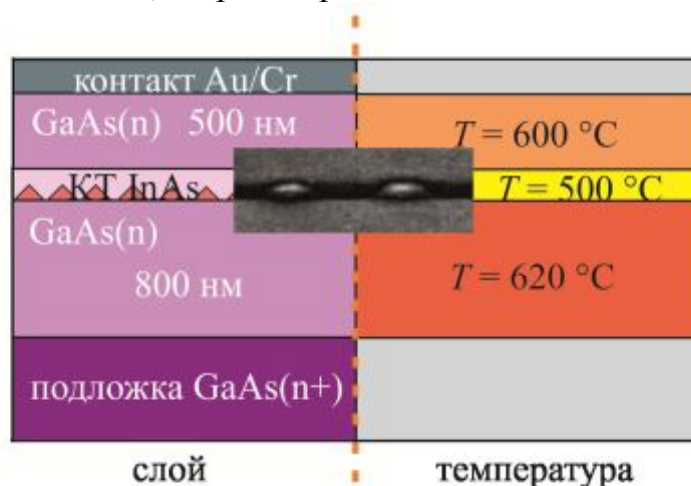
Осаждение кремниевого нанослоя проводили при температуре $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, токе ионного пучка $I = 180 \text{ мкА}$, угле наклона мишени $\alpha = 50^\circ$, рабочем расстоянии $L = 5 \text{ см}$, ускоряющем напряжении 500 эВ. Высокая энергия позволила повысить скорость распыления кремния и уменьшить время процесса (см. рисунок 4.1). Поверх наносили квазислой германия толщиной 8 монослоев.

Таблица 5.5 – Условия получения

Маркировка	Материал	Ток ионного пучка (I), мкА
ВФ0-Г	без наностроек	–
ВФ1-Г	Ge	60
ВФ2-Г	Ge	120
ВФ3-Г	Ge	180
ВФ0-ИМ	без наностроек	–
ВФ1-ИМ	InAs	60
ВФ2-ИМ	InAs	120
ВФ3-ИМ	InAs	180



а) серия образцов ВФ-Г



б) серия образцов ВФ-ИМ

Рисунок 5.14 – Структура и условия получения экспериментальных образцов для вольт-фардных измерений

Использовались три различных тока пучка $I = 60, 120, 180$ мкА. Процесс проводили при энергии ионов 150 эВ. Данные получения внутреннего слоя наностроек для всех экспериментальных образцов приведены в таблице 5.5. При исследовании морфологии было выявлено, что ток ионного пучка, прежде всего, влияет на поверхностную плотность квантовых точек (см. рисунок 5.10). Подтверждением формирования слоя наностроек внутри кремниевых слоев является микрофотография, полученная на просвечивающем электронном микроскопе (см. вставку на рисунке 5.14,а). Поверх наносился 300 нм покровный кремниевый слой. Условия получения, кроме температуры, идентичных кристаллизации первичного буферного слоя. Температура кристаллизации покровного слоя составляла 480 °С для минимизации диффузионного перемешивания кремния и германия в области скопления наностроек. Затем в другой ростовой камере этим же методом формировался управляющий алюминиевый контакт для создания барьера Шоттки.

Образцы InAs/GaAs содержали слои, показанные на рисунке 5.14,б. На подложку GaAs(n^+) осаждали 800 нм слой арсенида галлия. Электронная концентрация равнялась $5 \cdot 10^{16}$. Угол наклона мишени согласно исследованиям п. 4.1.2 выбирался равным $\alpha = 55^\circ$, рабочее расстояние составляло $L = 5$ см, ток пучка $I = 180$ мкА, энергия ионов $E = 500$ эВ. Энергия при кристаллизации арсенида галлия выбиралась большей по тем же причинам, что и при осаждении буферного слоя кремния. Слой арсенида галлия наносили при температуре $T = 620$ °С. По достижении нужной толщины проводили смену мишени. Температуру снижали до 500 ° и наносили слой арсенида индия толщиной в 4 монослоя. На полученную структуру наносили покровный слой арсенида галлия толщиной 500 нм при температуре $T = 600$ °. ПЭМ-микрофотография, приведенная на врезке к рисунку 5.14,б свидетельствует о формировании наностроек арсенида индия, что подтверждает выводы предыдущего параграфа. Заключительной технологической стадией являлось формирование структуры «металл – полупроводник» путем последовательного нанесения через маску в другой установке ионно-лучевой кристаллизации слоев хрома и золота.

Выращенные в описанных условиях восемь тестовых структур серий ВФ-Г и ВФ-ИМ подвергались вольт-фарадным измерениям. Результаты таких измерений и их анализ приведены в наших работах [236-239] и описаны ниже.

5.2.2 Вольт-фарадные измерения

Выращенные экспериментальные образцы обладают различным типом проводимости. Структуры серии ВФ-Г обладают дырочным типом проводимости; ВФ-ИМ – электронным. Поэтому прикладываемые напряжения смещения имели разную полярность. Измерения проводились на установке, описанной в п. 3.4.1. Диапазоны, содержащие области перегиба кривых, исследовались подробнее. Результаты измерений кремний-германиевых образцов приведены на рисунке 5.15. Диапазон измерений охватывал напряжения от 0 до 1,25 В. Емкостная $C-V$ зависимость образца ВФ0-Г характерна для системы «металл – полупроводник». Емкость измеряемой структуры нелинейно уменьшается с ростом приложенного напряжения смещения, характеризуя пространственную область обеднения заряда. Экспериментальная зависимость для образца ВФ1-Г содержит область насыщения, фиксируемую при напряжениях от 0,35 до 0,65 В. Приложение смещающего напряжения в этих диапазонах способствует захвату дырок на дискретных энергетических уровнях квантовых точек. Спад кривой замедляется, емкость гетеросистемы стабилизируется за счет накопления дырок в nanoостровках [240]. Длина области насыщения на вольт-фарадной кривой позволяет оценить поверхностную плотность квантово-размерных ловушек [241]. В данном случае такими ловушками выступают nanoостровки германия, помещенные в кремниевую матрицу. Отметим, что для образцов ВФ2-Г и ВФ3-Г наблюдается уменьшение длины области насыщения (см. вставку на рисунке 5.15). Это объясняется повышением поверхностной плотности nanoостровков при увеличении ионного тока, что подтверждает результаты обработки изображений атомно-силовой микроскопии (см. рисунок 5.9).

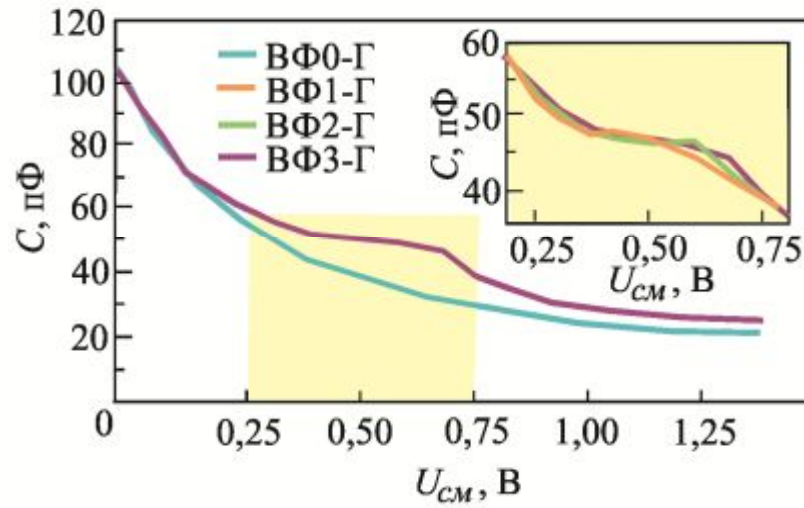


Рисунок 5.15 – Вольт-фарадные характеристики образцов серии ВФ-Г

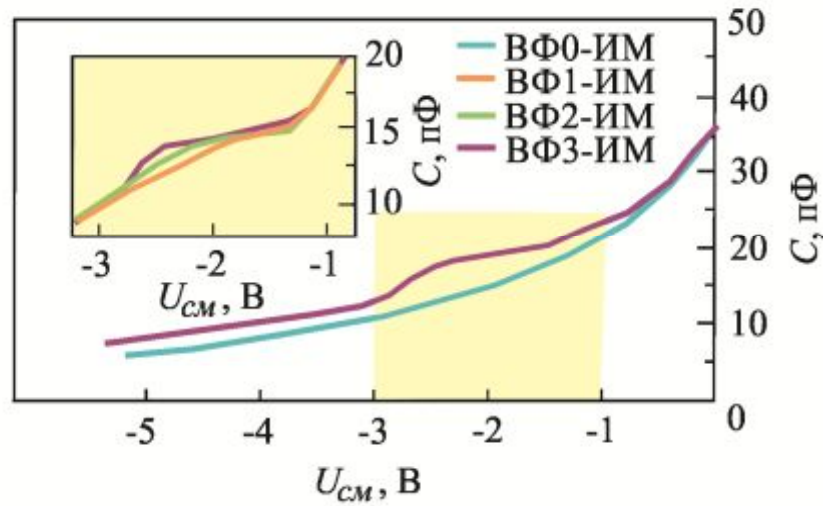


Рисунок 5.16 – Вольт-фарадные характеристики образцов серии ВФ-ИМ

Ранее показано, что повышение ионного тока с 60 до 180 мкА приводило к росту поверхностной плотности с $0,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ до $2,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Эти же выводы можно сделать из сокращения области насыщения на вольт-фарадной кривой.

Образцы с внедренным в матрицу арсенида галлия слоем наностроек арсенида индия продемонстрировали аналогичное поведение при приложении внешнего напряжения, что наглядно видно из рисунка 5.16. Потребовался большой диапазон изменения смещающего напряжения. В целом исследуемая структура обладала меньшей емкостью. Кривая для тестовой структуры ВФ0-ИМ описывает обычный диод Шоттки, реализованный в гетеропаре CrAu/GaAs. Внедрение квантовых точек приводит к образованию квазилинейной области, существующей для образца ВФ1-ИМ в границах напряжений -1,3 до -2,7 В; для образцов ВФ2-ИМ и ВФ3-ИМ соответственно в диапазонах -1,4÷-2,2 В и -1,45÷-1,9 В. Сокращение области, характеризующей захват носителей заряда (в данном случае электронов) квантовыми точками арсенида индия, указывает на уменьшение их поверхностной плотности при понижении ионных токов, создающих ростовые массопотоки в процессе ионно-лучевой кристаллизации. Увеличение поверхностной плотности сопровождается одновременным ростом размеров наностроек и их заметной дисперсией. Это было подтверждено результатами сканирующих зондовых измерений, обобщенных на рисунке 5.13. В заключении укажем, что данные вольт-фарадных измерений, выполненных на диодных «металл – полупроводник» подтвердили наличие слоя наностроек, являющихся квантово-размерными ловушками для носителей заряда. Это подтверждает устойчивость островков при осаждении покровных слоев.

5.3 Ионно-лучевая кристаллизация многослойных наноматериалов

5.3.1 Получение образцов

Образцы приготавливались методом ионно-лучевой кристаллизации. Для усиления интенсивности сигналов, регистрируемых при фотолюминесцентных

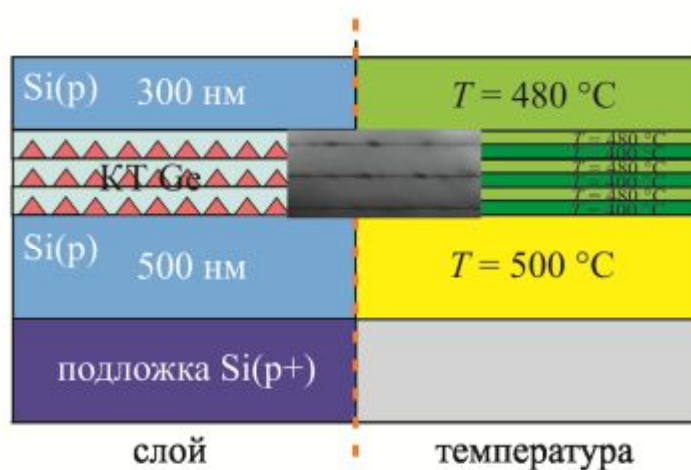
измерениях (см. п. 3.4.2) и исследованиях комбинационного рассеяния (см. п. 3.3.2), создавали трехслойные структуры с квантовыми точками [242-243]. Варьируемым параметром выступала энергия ионов, распыляющих мишень при получении слоев квантовых точек. Толщины слоев матричного материала делали меньше, чем для вольт-фарадных исследований (см. п. 5.2.1).

На подложку кремния $\text{Si}(\text{p}^+)$ наносили буферный слой 500 нм при температуре $T = 500$ °С, токе ионного пучка $I = 180$ мкА, угле наклона мишени $\alpha = 50^\circ$, рабочем расстоянии $L = 5$ см, ускоряющем напряжении 500 эВ. Условия получения слоев наноструктур представлены в таблице 5.6. Ток пучка составлял 120 мкА, температура 400 °С. Ранее показано, что энергия первичных ионов, бомбардирующих мишень, во многом определяет средние размеры квантовых точек (см. рисунок 5.13). Архитектура экспериментальных образцов показана на рисунке 5.17,а. Вставка к этому рисунку является ПЭМ-изображением вертикально-упорядоченных слоев наноструктур. Поверх выращенного массива наносили 50 нм кремниевый слой при температуре 480 °С и энергии ионов, распыляющих кремниевую мишень, $E_{\text{Ar}^+} = 150$ эВ. Затем снова наращивали слой островков в описанном режиме. Технологическую процедуру повторяли три раза. Выращенную структуру покрывали 300 нм слоем кремния, распыляя мишень ионами с энергией 500 эВ. Ионный ток и геометрическая конфигурация ростовой зоны были идентичны получению буферного слоя.

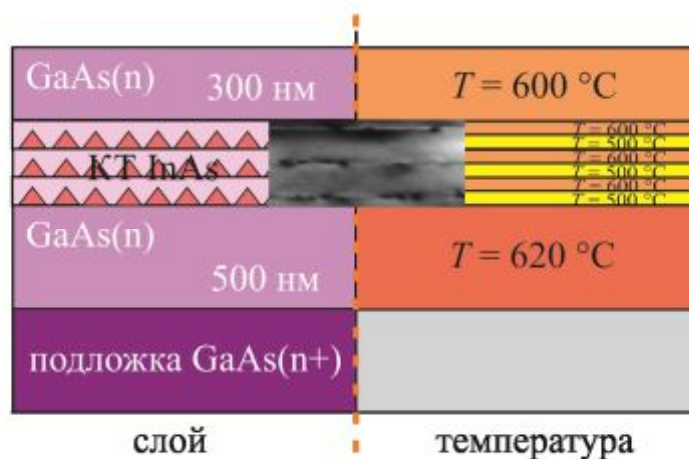
Трехслойные квантово-размерные наноструктуры InAs/GaAs имели вид и получали в условиях, наглядно продемонстрированных рисунком 5.17,б. На подложку GaAs(n^+) осаждали 500 нм слой арсенида галлия. Угол наклона мишени равнялся $\alpha = 55^\circ$, рабочее расстояние $L = 5$ см, ток пучка $I = 180$ мкА, энергия ионов $E = 500$ эВ. Слои квантовых точек получали при токе ионного пучка 120 мкА, энергии ионов 150 эВ, температуре 500 °С. Сверху осаждали промежуточный слой арсенида галлия толщиной 50 нм при температуре 600 °С. Результат формирования слоев из массивов квантовых точек виден на вставке к указанному рисунку. На заключительной стадии структура наращивалась 300 нм покровным слоем в технологических режимах получения буферного слоя.

Таблица 5.6 – Условия получения образцов серий ФК-Г и ФК-ИМ

Маркировка	Материал	Энергия ионов (E_{Ar}), эВ
ФК1-Г	Ge	150
ФК2-Г	Ge	200
ФК3-Г	Ge	300
ФК1-ИМ	InAs	150
ФК2-ИМ	InAs	200
ФК3-ИМ	InAs	300



а) серия образцов ФК-Г



б) серия образцов ФК-ИМ

Рисунок 5.17 – Структура и условия получения экспериментальных образцов для фотолюминесцентных измерений и исследований комбинационного рассеяния

В идентичных ростовых условиях получены по две партии образцов для каждой серии ФК-Г и ФК-ИМ. Первая партия подверглась исследованиям на просвечивающем электронном микроскопе (см. п. 3.2.2). Эти образцы не допускали дальнейших исследований по причине их разрушения при предварительном препарировании. Вторую – вначале исследовали на установке фотолюминесцентных измерений, затем на установке комбинационного рассеяния. Обсуждение результатов приведено в следующих параграфах.

5.3.2 Фотолюминесцентные свойства

Исследование фотолюминесценции полученных наногетероструктур проводилось в спектральном диапазоне от 650 до 1200 мэВ при температуре 77 К. Источником оптического излучения являлся инжекционный лазер с длиной волны 402 нм мощностью излучения 8,5 мВт. Фотодетектором служил германиевый фотодиод ФПУ ФДГ с рабочим диапазоном 620 ÷ 2480 мэВ (см. п. 3.4.2).

Спектры фотолюминесценции образцов серии ФК-Г показаны на рисунке 5.18. Пики высокой интенсивности с энергией $E \approx 1120$ мэВ интегрально отражают бесфонные, поперечные акустические и поперечные оптические переходы в базовой кремниевой матрице [244]. В спектральном диапазоне 720 – 770 мэВ для каждого образца наблюдаются пики фотолюминесценции обусловленные излучательной рекомбинацией электронов в кремнии со связанными дырками, расположенными на дискретных энергетических уровнях в квантовой яме, образованной нанокластерами германия. Видно, что наблюдается смещение пика фотолюминесценции нанокластеров в область меньших энергий. Это смещение обусловлено возрастанием средних размеров nanoостровков германия при увеличении энергии ионов, распыляющих материал мишени. В свою очередь размер нанокластеров определяет положение дискретного энергетического уровня дырок в квантовой яме и соответственно энергию оптических переходов при рекомбинации носителей заряда.

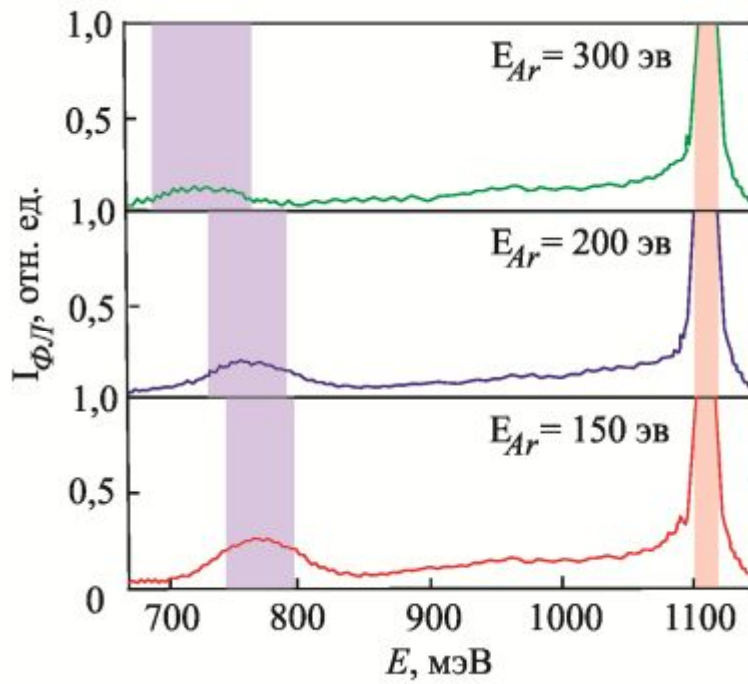


Рисунок 5.18 – Спектры фотолюминесценции образцов ФК-Г

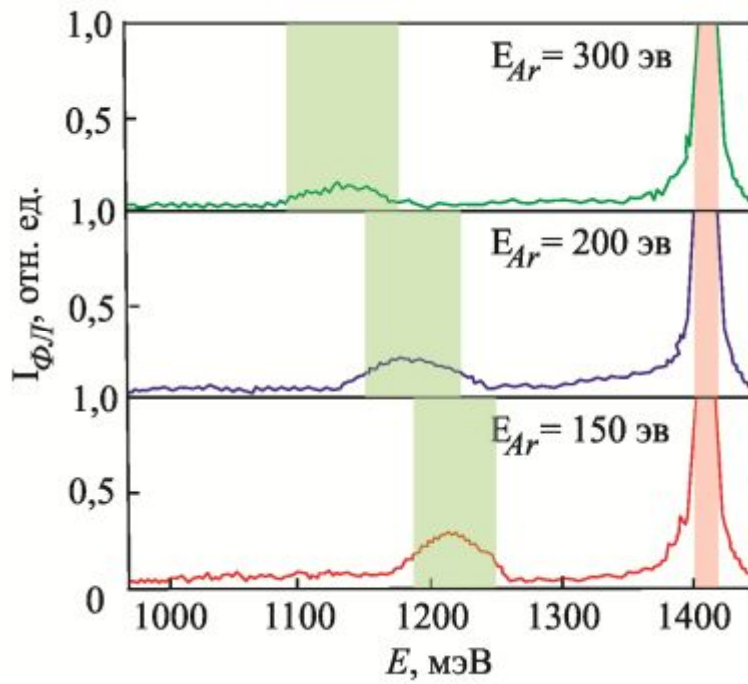


Рисунок 5.19 – Спектры фотолюминесценции образцов ФК-ИМ

Размытие пиков фотолюминесценции нанокластеров вызвано разбросом их размеров (см. рисунок 5.12), а уменьшение их интенсивности, вероятно, связано с образованием при твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Спектры фотолюминесценции образцов серии ФК-ИМ приведены на рисунке 5.19. Пики фотолюминесценции, формируемые при переходах на квантовых ямах, менее интенсивны. Можно выделить две особенности фотолюминесценции выращенных образцов. Первая – проявляется в виде уширения пика фотолюминесценции квантовых точек арсенида индия и связывается нами с увеличением неоднородности их размеров. Вторая – вызывает «синее» смещение максимума спектра с повышением скорости роста и обусловлена увеличением размеров при больших энергиях аргонового пучка.

5.3.2 Комбинационное рассеяние

Спектры комбинационного рассеяния для образцов серии ФК-Г показаны на рисунке 5.20. Интенсивный фонный пик Si-Si наблюдается в области $510 - 512 \text{ см}^{-1}$. Значительно слабее выражен пик Ge-Si в диапазоне $417 - 420 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность сигнала Ge-Ge увеличена по сравнению с Ge-Si и максимум находится в интервале $310 - 315 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что в чистом кремнии пик связи Si-Si детектируется при 510 см^{-1} ; в германии пик связи Ge-Ge проявляется при 290 см^{-1} . Выявленные смещения частот в спектре комбинационного рассеяния гетероструктур ФК-Г указывают на наличие упругих не полностью релаксированных напряжений [245]. Помимо этого, величина таких смещений превышает 20 см^{-1} , что указывает на формирование сильно неоднородных областей содержащих встроенные в кремниевую матрицу нанобъекты германия [246]. Увеличение энергии ионов, бомбардирующих мишень и создающих ростовой поток для кристаллизационного процесса, проявляется на спектрах комбинационного рассеяния (см. вставку к рисунку 5.20) «синим» смещением пика Ge-Ge и ослаблением его интенсивности, что косвенно указывает на увеличение размеров nanoостровков.

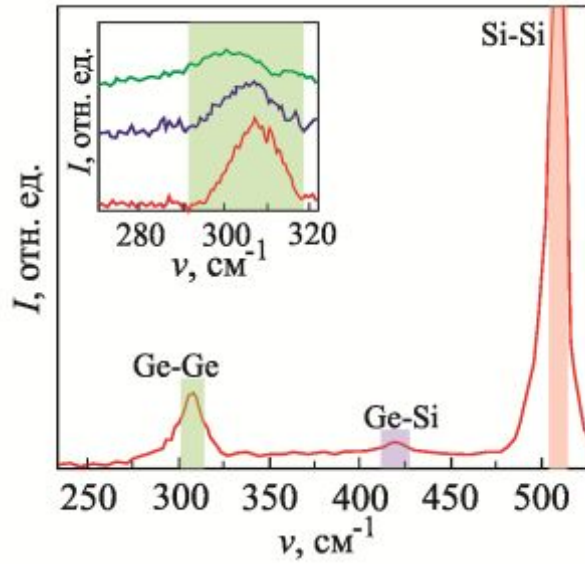


Рисунок 5.20 – Спектры комбинационного рассеяния образцов ФК-Г

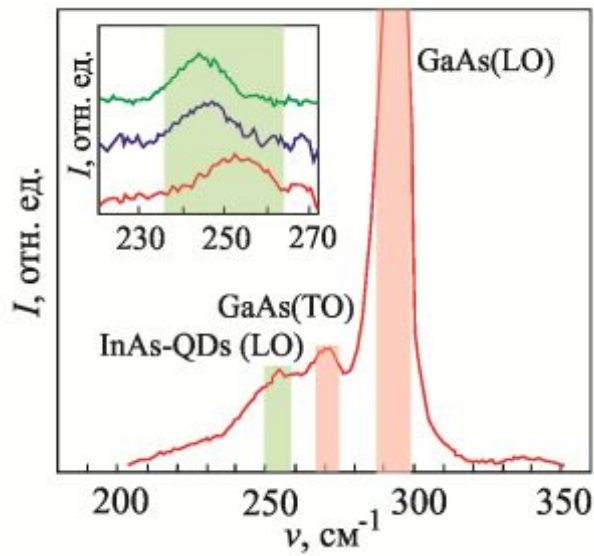


Рисунок 5.21 – Спектры комбинационного рассеяния образцов ФК-ИМ

Рисунок 5.21 отражает спектры комбинационного рассеяния образцов серии ФК-ИМ. Наблюдается интенсивный пик при 295 см^{-2} , обусловленный рассеянием LO фононов подложки GaAs при $x(yz)\bar{x}$ поляризации. Слабый пик при 270 см^{-1} отвечает рассеянию на TO фононах GaAs. Правее при 254 см^{-1} различим пик комбинационного рассеяния на квантовых точках арсенида индия [247]. На вставке к рисунку приведены спектры комбинационного рассеяния для образцов, полученных при разных энергиях бомбардирующих мишень ионов. Смещение пиков обусловлено в первую очередь уменьшением упругих напряжений в слоях с квантовыми точками; во вторую – с увеличением средних размеров наноструктур. Пики дрейфуют к LO фононному рассеянию на недеформированном монокристаллическом арсениде индия при 242 см^{-1} . Полученные результаты коррелируют с данными микроскопических и фотолюминесцентных измерений (см. пп. 5.1.5, 5.3.1).

5.4 Выводы к главе 5

1. Изучены особенности формирования фотоэлектрических наноструктур с промежуточной подзоной и исследованы методом ионно-лучевой кристаллизации. Показано, что повышение температуры подложки при ионно-лучевой кристаллизации германия на кремнии в диапазоне $T = 300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном токе пучка $I = 120 \text{ мкА}$ и энергии ионов $E_{\text{Ar}^+} = 150 \text{ эВ}$ приводит к увеличению средних размеров наноструктур $D_{\text{ср}}$ с 12 до 18 нм. Дисперсия не превышает 28%. Поверхностная плотность достигает $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При температурах выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$ размеры *hut*-островков смещаются к 23 – 25 нм, поверхностная плотность падает до $1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Для системы InAs/GaAs оптимальный диапазон лежит в пределах $T = 450 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ при этом размеры *hut*-островков не более 15 нм, поверхностная плотность порядка $1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

2. Методами атомно-силовой микроскопии и емкостной спектроскопии установлено, что увеличение ионного тока в интервале $I = 60 - 120 \text{ мкА}$ при постоянной температуре ($T_{\text{Ge/Si}} = 400^\circ\text{C}$, $T_{\text{InAs/GaAs}} = 500^\circ\text{C}$) и энергии ионов

аргона $E_{Ar^+} = 150$ эВ незначительно отражается на величине средних латеральных размеров наностроек как для гетесистемы Ge/Si ($D_{cp} \sim 18$ нм), так и для гетеропары InAs/GaAs ($D_{cp} \sim 15$ нм). Наименьшая дисперсия σ/D_{cp} достигается при токе порядка 120 мкА: для *hut*-точек германия $\sigma/D_{cp} \sim 26\%$, для *hut*-точек арсенида индия $\sigma/D_{cp} \sim 31\%$. Повышение тока выше 180 мкА нецелесообразно по причине значительного возрастания дисперсии размеров: $\sigma/D_{cp}(Ge/Si) \sim 39\%$, $\sigma/D_{cp}(InAs/GaAs) \sim 51\%$.

3. Методами атомно-силовой микроскопии и фотолюминесценции продемонстрировано, что в диапазоне энергий ионов $E_{Ar^+} = 150 - 200$ эВ при неизменной температуре процесса ($T_{Ge/Si} = 400^\circ C$, $T_{InAs/GaAs} = 500^\circ C$) и токе пучка $I = 120$ мкА наблюдается полоса устойчивости средних размеров, дисперсии и поверхностной плотности наностроек Ge/Si и InAs/GaAs: $D_{cp}(Ge/Si) \sim 18$ нм, $D_{cp}(InAs/GaAs) > \sim 15$ нм, $\sigma/D_{cp}(Ge/Si) \sim 28\%$, $\sigma/D_{cp}(InAs/GaAs) \sim 36\%$, $\rho(Ge/Si) \sim 2 \cdot 10^{11}$ см⁻², $\rho(InAs/GaAs) \sim 1 \cdot 10^{11}$ см⁻². При энергиях более 300 эВ средние размеры островков обоих типов материалов превышают 35 нм с дисперсией выше 45%.

ГЛАВА 6 ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОДЗОНОЙ

6.1 Модель фотопреобразователя с промежуточной подзоной

Задачи проектирования и изготовления оптических устройств на квантово-механических эффектах, к которым относятся и фотоэлектрические преобразователи с промежуточной подзоной, требуют разработки соответствующего метода моделирования для оценки и прогнозирования характеристик создаваемых устройств. Однако в большинстве предшествующих работ получены теоретические расчеты, недостаточно хорошо соответствующие экспериментальным измерениям реальных фотопреобразователей [248]. В настоящем разделе рассматривается интегрированный подход, сочетающий метод переходных матриц [249], квазидиффузионно-дрейфовую модель [250] и принцип детального равновесия [251], использованный нами для нахождения распределения оптических полей в многослойных структурах и электрических свойств структур с квантовыми точками в однопереходных фотоэлектрических преобразователях с промежуточной энергетической подзоной, выполненных по *p-i-n* архитектуре [252-254].

6.1.1 Определение оптических параметров

Метод переходных матриц используется для расчета спектральных коэффициентов отражения и пропускания в многослойных структурах. Матрица между двумя границами может быть записана в виде:

$$I_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{bmatrix}, \quad (6.1)$$

где $r_{j,j+1}$ и $t_{j,j+1}$ – комплексные френелевские коэффициенты отражения и пропускания на границе слоев j и $j+1$.

Матрица L описывает прохождение света через слой j толщиной d_j :

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-i\zeta_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\zeta_j d_j} \end{bmatrix}, \quad (6.2)$$

здесь $\zeta_j = \frac{2\pi}{\lambda} q_j$, q_j – комплексный коэффициент отражения, d_j – толщина слоя.

Рассмотрим многослойную структуру, показанную на рисунке 6.1. Структура состоит из N слоев. Для вычисления внутреннего электрического поля в слое j представим матрицу S в виде двух подматриц:

$$S = \left(\prod_{v=1}^N I_{(v-1)v} L_v \right) \cdot I_{N(N+1)} = S'_j L_j S''_j, \quad (6.3)$$

$$S'_j = \begin{bmatrix} S'_{j11} & S'_{j21} \\ S'_{j21} & S'_{j22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{v=1}^{j-1} I_{(v-1)v} L_v \right) \cdot I_{(j-1)j}, \quad (6.4)$$

$$S''_j = \begin{bmatrix} S''_{j11} & S''_{j21} \\ S''_{j21} & S''_{j22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{v=j+1}^N I_{(v-1)v} L_v \right) \cdot I_{N(N+1)}. \quad (6.5)$$

Рассчитывая переходную матрицу в каждом слое, можно определить значение напряженности поля в любой области x многослойной структуры:

$$E_j(x) = \frac{S''_{j11} e^{-i\zeta_j(d_j-x)} + S''_{j21} e^{i\zeta_j(d_j-x)}}{S'_{j11} S''_{j11} e^{-i\zeta_j d_j} + S'_{j12} S''_{j21} e^{i\zeta_j d_j}} E_0^+, \quad (6.6)$$

параметр E_0^+ характеризует начальное значение амплитуды напряженности электрического поля.

Скорость генерации электронно-дырочных пар в точке x при заданной длине волны λ может быть представлена выражением:

$$G(x) = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \alpha n |E(x)|^2, \quad (6.7)$$

где c – скорость света в вакууме, α – коэффициент поглощения на данной длине волны, ε_0 – электрическая постоянная, n – усредненный коэффициент отражения.

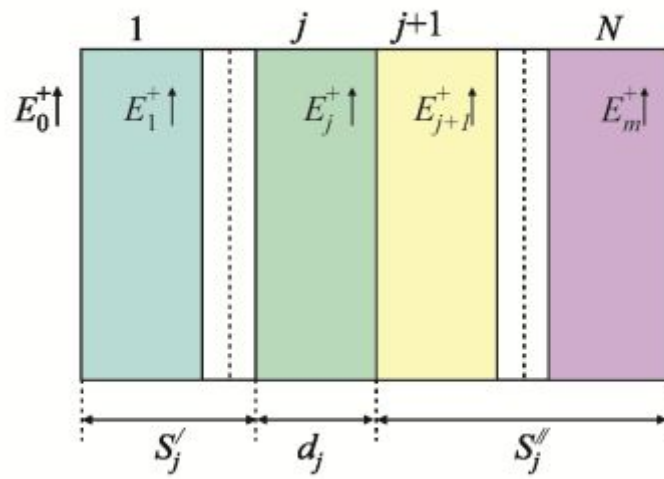


Рисунок 6.1. – Прохождение электромагнитной волны в многослойной структуре

6.1.2 Расчет фототока, тока короткого замыкания и коэффициента полезного действия

Под действием падающего фотона возможна генерация электронно-дырочных пар. Однако не все образующиеся электроны и дырки достигают электродов солнечного элемента, участвуя в образовании тока во внешней нагрузке. Для расчета фототока J_{photo} должна быть определена эффективная поверхностная скорость рекомбинации.

В многослойной структуре с p -типом проводимости имеется большое количество границ между слоями, которые являются ловушками для носителей заряда и могут вызвать рекомбинационные потери. Предполагая, что в области истощения коэффициент сбора равен единице, можно оценить эффективную скорость поверхностной рекомбинации в многослойной структуре [255]:

$$S_i^{eff} = \frac{D_{i+1}}{L_{i+1}} \frac{N_{A,i}}{N_{A,i+1}} \left(\frac{n_{i,i+1}}{n_{i,i}} \right)^2 \frac{D_{i+1} + \tanh\left(\frac{W_{i+1}}{L_{i+1}}\right) + S_{i+1}^{eff} L_{i+1}}{D_{i+1} + \tanh\left(\frac{W_{i+1}}{L_{i+1}}\right) S_{i+1}^{eff} L_{i+1}} + S_{i,i+1}, \quad (6.8)$$

где D_i – коэффициент диффузии в i -ом слое, L_i – диффузионная длина неосновных носителей заряда в i -ом слое, W_i – толщина i -ого слоя, S_i^{eff} – эффективная скорость поверхностной рекомбинации в i -ом слое, $S_{i,i+1}$ – скорость рекомбинации на границе гетероперехода, образованного i -ым и $(i+1)$ -ым слоями.

Определим вероятность сбора зарядов f в структуре с p -типом проводимости, воспользовавшись выражением:

$$f_{c,i}(x) = f_{c,i-1} \frac{D_{i+1} \cosh\left(\frac{W_i - (x - x_i)}{L_i}\right) + S_i^{eff} L_i \sinh\left(\frac{W_i - (x - x_i)}{L_i}\right)}{D_i \cosh\left(\frac{W_i}{L_i}\right) + S_i^{eff} L_i \sinh\left(\frac{W_i}{L_i}\right)} + S_{i,i+1}. \quad (6.9)$$

Вероятность сбора зарядов в структуре с n -типом проводимости может быть определена аналогичным образом. После нахождения скорости генерации

носителей заряда (см. выражение (6.7)) и вероятности собирания зарядов (см. выражение (6.9)), можно определить фототок:

$$J_{photo} = e \int_0^W G(x) f_c(x) dx, \quad (6.10)$$

здесь e – заряд электрона, W – общая толщина солнечного элемента.

Зонная структура фотоэлектрического преобразователя с промежуточной подзоной при прямом смещении показана на рисунке 6.2. Слои квантовых точек создают подзону в общей запрещенной зоне полупроводникового материала. Для упрощения модели предположим, что разброс положения промежуточной подзоны отсутствует. Это предположение будет справедливо, если размеры квантовых точек не сильно различаются.

Скорость генерации носителей заряда при переходах из валентной зоны в зону проводимости $G_{CV}(x)$ (классический случай однопереходного солнечного элемента без квантовых точек) определяется выражением [256]:

$$G_{CV}(x) = \int_{E_G}^{\infty} [1 - R(E)] F(E) \alpha_{CV}(E) e^{-\alpha_{CV}(E)x} dE. \quad (6.11)$$

Скорость генерации носителей заряда при переходах из валентной зоны в промежуточную подзону равна:

$$G_{IV}(x) = \gamma \int_{E_H}^{E_G} [1 - R(E)] F(E) \alpha_{IV}(E) e^{-\alpha_{IV}(E)x} dE. \quad (6.12)$$

Подобным образом можно найти также скорость генерации носителей заряда при переходах из промежуточной подзоны в зону проводимости:

$$G_{CI}(x) = \gamma \int_{E_L}^{E_H} [1 - R(E)] F(E) \alpha_{CI}(E) e^{-\alpha_{CI}(E)x} dE. \quad (6.13)$$

В выражениях (6.11)-(6.13) $F(E)$ – солнечный спектр AM1.5, $[1 - R(E)]$ – мощность света в слое на расстоянии x , которую можно рассчитать, используя метод переходных матриц (см. п. 6.1.1), γ – коэффициент, показывающий степень захвата носителей заряда квантовой точкой.

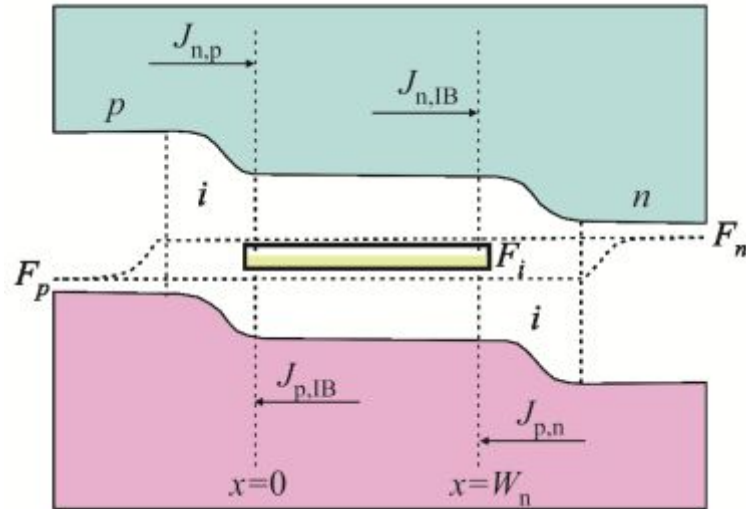


Рисунок 6.2 – Зонная структура фотоэлектрического преобразователя на гетероструктуре с квантовыми точками

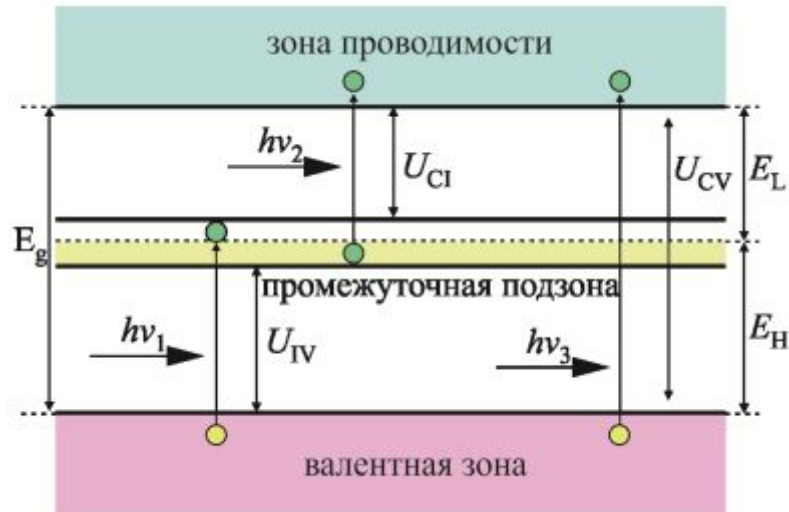


Рисунок 6.3 – Схема генерационно-рекомбинационных процессов в i -области

Для оценки значения степени захвата γ воспользуемся выражением из работы [257]:

$$\gamma = \frac{3}{4} \pi \left(\frac{r_d}{d} \right)^3, \quad (6.14)$$

где r_d – размеры квантовой точки, d – расстояние между слоями квантовых точек.

Расчет коэффициентов поглощения света при переходах через промежуточную подзону проводился по методу [258]. Коэффициент поглощения света квантовыми точками разделяется на коэффициенты поглощения при переходах «валентная зона – зона проводимости», «валентная зона – промежуточная подзона», «промежуточная подзона – зона проводимости».

Предполагая наличие диффузионного тока в области наличия квантовых точек, изобразим на рисунке 6.3 схему рекомбинационно-генерационных процессов в этой нелегированной области. Концентрацию электронов и дырок в i -области с квантовыми точками можно рассчитать, воспользовавшись выражениями:

$$D_{n,f} \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - U_{CV} - U_{CI} + G_{CV} + G_{CI} = 0, \quad (6.15)$$

$$D_{p,f} \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - U_{CV} - U_{CI} + G_{CV} + G_{CI} = 0, \quad (6.16)$$

здесь $D_{n,f}$ и $D_{p,f}$ – коэффициенты диффузии электронов и дырок, U_{CV} , U_{CI} , U_{IV} – избыточные скорости излучательной рекомбинации через зону проводимости, промежуточную зону и валентную зоны.

В условиях термодинамического равновесия уравнения (6.15) и (6.16) могут быть решены аналитически при следующих граничных условиях:

$$D_{n,f} \frac{d\Delta n}{dx} = \frac{1}{q} J_{n,p} \quad \text{при } x = 0, \quad (6.17)$$

$$-D_{p,f} \frac{d\Delta p}{dx} = \frac{1}{q} J_{p,n} \quad \text{при } x = W_F, \quad (6.18)$$

$J_{n,p}$ – плотность электронного тока, входящего в слой с квантовыми точками из p -области, $J_{p,n}$ – плотность дырочного тока, проникающего в слой с квантовыми точками из n -области.

Плотность дырочного тока в условиях термодинамического равновесия в i -области с квантовыми точками находится из выражения:

$$\begin{aligned}
J_{p,IB}(x=0) &= \int_{E_H}^{E_G} T_{top \rightarrow IB} \left[\frac{\alpha_{IV} L_h}{(\alpha_{IV}^2 L_h^2 - 1)} \right] \left\{ \frac{\alpha_{IV} L_h e^{-\alpha_{IV} W_F} + \sinh\left(\frac{W_F}{L_h}\right)}{\cosh\left(\frac{W_F}{L_h}\right)} - \alpha_{IV} L_h \right\} dE + \\
&+ \int_{E_G}^{\infty} T_{top \rightarrow IB} \cdot \left[\frac{\alpha_{CV} L_h}{(\alpha_{CV}^2 L_h^2 - 1)} \right] \left\{ \frac{\alpha_{CV} L_h e^{-\alpha_{CV} W_F} + \sinh\left(\frac{W_F}{L_h}\right)}{\cosh\left(\frac{W_F}{L_h}\right)} - \alpha_{CV} L_h \right\} dE + \\
&+ \frac{J_{p,n}}{\cosh\left(\frac{W_F}{L_h}\right)}.
\end{aligned} \tag{6.19}$$

Плотность электронного тока на другой границе нелегированной области с квантовыми точками находится аналогично решением уравнения (6.18):

$$\begin{aligned}
J_{n,IB}(x=W_F) &= \int_{E_L}^{E_H} T_{top \rightarrow IB} \left[\frac{\alpha_{CI} L_e}{(\alpha_{CI}^2 L_e^2 - 1)} \right] \left\{ \frac{e^{-\alpha_{CI} W_F} \sinh\left(\frac{W_F}{L_h}\right) - \alpha_{CI} L_e}{\cosh\left(\frac{W_F}{L_h}\right)} + \alpha_{CI} L_e e^{-\alpha_{CI} W_F} \right\} dE + \\
&+ \int_{E_G}^{\infty} T_{top \rightarrow IB} \cdot \left[\frac{\alpha_{CV} L_h}{(\alpha_{CV}^2 L_h^2 - 1)} \right] \left\{ \frac{e^{-\alpha_{CV} W_F} \sinh\left(\frac{W_F}{L_e}\right) - \alpha_{CV} L_e}{\cosh\left(\frac{W_F}{L_e}\right)} - \alpha_{CV} L_e e^{-\alpha_{CV} W_F} \right\} dE + \\
&+ \frac{J_{n,p}}{\cosh\left(\frac{W_F}{L_e}\right)},
\end{aligned} \tag{6.20}$$

где $T_{top \rightarrow IB}$ – мощность излучения на границе $x=0$, L_e и L_h – диффузионные длины электронов и дырок в области с квантовыми точками.

Ток короткого замыкания в фотопреобразователе с промежуточной подзоной на гетероструктурах с квантовыми точками находится из соотношения:

$$J_{KЗ} = -(J_{n,p} + J_{p,IB}) = -(J_{p,n} + J_{n,IB}). \quad (6.21)$$

Коэффициент полезного действия солнечного элемента рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{J_{KЗ} U_{xx} FF}{P_0}, \quad (6.22)$$

где U_{xx} – напряжение холостого хода, FF – фактор заполнения вольт-амперной характеристики, P_0 – падающая мощность солнечного излучения.

Фактор заполнения определяется выражением:

$$FF = \frac{J_m U_m}{J_{KЗ} U_{xx}}, \quad (6.23)$$

здесь J_m , U_m – ток и напряжение, соответствующие точке на вольт-амперной характеристике солнечного элемента, в которой выходная мощность максимальна.

6.1.3 Расчет тока насыщения

Ток насыщения J_0 имеет решающее значение для определения вольт-амперной характеристики фотопреобразователя. Ток насыщения можно разделить на четыре компонента [259]. Первая составляющая $J_{s,bulk}$ – от обедненного слоя; вторая $J_{r,CV}$ образована излучательной рекомбинацией при переходах валентная зона \square зона проводимости; третья $J_{r,CI}$ – излучательная рекомбинация при переходах через промежуточную подзону; четвертая J_{nr} – безызлучательная рекомбинация.

Первое слагаемое может быть записано в виде:

$$J_{s,bulk} = \left\{ \frac{en_i^2 D_n}{L_n N_a} \left[\frac{S_n L_n \cosh\left(\frac{Z_p}{L_n}\right) + \sin\left(\frac{Z_p}{L_n}\right)}{D_n} \right] + \frac{en_i^2 D_p}{L_p N_d} \left[\frac{S_p L_p \cosh\left(\frac{Z_n}{L_p}\right) + \sinh\left(\frac{Z_n}{L_p}\right)}{D_p} \right] \right\} \left\{ \exp\left(\frac{eV_A}{kT}\right) - 1 \right\}, \quad (6.24)$$

где n_i^2 определяется выражением:

$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_{g,bulk}}{kT}\right), \quad (6.25)$$

здесь N_c и N_v – эффективная плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости в объемном полупроводниковом материале, N_d и N_a – концентрация доноров и акцепторов в n- и p-областях, S_p и S_n – скорость эффективной поверхностной рекомбинации на границах p- и n-областей, D_n и D_p – коэффициенты диффузии, L_n и L_p – диффузионные длины, Z_n и Z_p – толщины n- и p-областей, V_A □ приложенное внешнее напряжение.

Второй компонент может быть задан выражением:

$$J_{r,CV} = e \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_G}^{\infty} E^2 \left(1 - e^{-\alpha_{CV} W_F}\right) e^{-\frac{E}{kT}} dE \times \left[e^{\frac{eV_A}{kT}} - 1 \right]. \quad (6.26)$$

Третье слагаемое определяется, как:

$$J_{r,CI} = J_{0,r,CI} \left(e^{\frac{eV_A(1-\zeta)}{kT}} - 1 \right) = J_{0,r,IV} \left(e^{\frac{e\eta_{IV}}{kT}} - 1 \right) = J_{0,r,IV} \left(e^{\frac{eV_A \zeta}{kT}} - 1 \right) = J_{r,IV}, \quad (6.27)$$

здесь:

$$J_{r,CI} = e \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_L}^{E_H} E^2 \left(1 - e^{-\alpha_{CI} W_F}\right) e^{-\frac{E}{kT}} dE, \quad (6.28)$$

$$J_{r,IV} = e \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_H}^{E_G} E^2 \left(1 - e^{-\alpha_{IV} W_F}\right) e^{-\frac{E}{kT}} dE, \quad (6.29)$$

где μ_{CI} – показывает расщепление уровней Ферми между зоной проводимости и промежуточной подзоной. Выражение (6.27) может быть решено относительно ζ путем сопоставления плотностей токов электронов и дырок через промежуточную подзону в темновых условиях.

Заключительный четвертый компонент рассчитывается из:

$$J_{nr} = e n_{i,bulk} \frac{W}{\tau_{SRH}} \left(e^{\frac{eV_A}{kT}} - 1 \right), \quad (6.30)$$

где $n_{i,bulk}$ – собственная концентрация носителей заряда, W – толщина нелегированной i -области, в которую внедрены квантовые точки, τ_{SRH} – время жизни носителей заряда при безызлучательной рекомбинации.

Таким образом, плотность тока насыщения J_0 определяется суммой названных компонент:

$$J_0 = J_{s,bulk} + J_{r,CV} + J_{r,CI} + J_{nr}. \quad (6.31)$$

Отметим, что основной вклад вносят токи $J_{r,CV}$ и $J_{r,CI}$.

6.1.4 Оценка времени жизни носителей заряда

Наличие квантовых точек в нелегированной области приводит к длинноволновому поглощению света, однако также вызывает усиление безызлучательной рекомбинации. Несогласованность постоянных решеток матричного и наращиваемого материалов (InAs/GaAs и Ge/Si) приводит к образованию напряжений как в самих точках, так и в их ближайшем окружении. Величиной механических напряжений можно управлять, изменяя толщину зазора между слоями квантовых точек. Предыдущие исследования в основном были направлены на снижение напряжений в слоях с целью выращивания малодефектных многослойных структур с квантовыми точками [260]. Укажем,

что толщина прослойки между слоями квантовых точек может играть критическую роль в формировании отдельных слоев квантовых точек [261].

Указанные параметры, а именно толщина прослойки между слоями квантовых точек и число слоев с квантовыми точками сказываются на значениях плотности тока короткого замыкания $J_{KЗ}$ и напряжении холостого хода U_{xx} посредством изменения времени жизни носителей заряда. В предлагаемой модели проведена оценка влияния толщины прослойки между рядами квантовых точек H_{spacer} и числа рядов квантовых точек N_{QD} на время жизни носителей заряда. На рисунке 6.4 приведены рассчитанные зависимости эффективного времени жизни носителей заряда от толщины прослойки между рядами квантовых точек и числа слоев квантовых точек.

Время жизни носителей заряда значительным образом снижает напряжение холостого хода и, соответственно, эффективность преобразования солнечного излучения. Отметим, что эффективное время жизни носителей заряда $\tau_{эфф}$ может быть выражено аналитическим выражением [262]:

$$\tau_{эфф} = A \cdot \frac{\lg(H_{spacer})}{N_{layer}^B} + \tau_{const}, \quad (6.32)$$

здесь A , B , τ_{const} – подгоночные параметры. Видно, что при толщинах прослойки между рядами квантовых точек порядка 30 нм и числе слоев квантовых точек около 5-10 можно добиться увеличения времени жизни до нескольких наносекунд.

Ранее высказывалось предположение, что наилучшие характеристики солнечных элементов на квантовых точках могут быть достигнуты при значительном количестве слоев квантовых точек (~50 рядов) [263]. Хотя увеличение количества слоев квантовых точек могло бы привести к повышению эффективности преобразования солнечного излучения за счет увеличения числа ловушек длинноволнового излучения, однако неизбежное накопление дефектов, способствующих безызлучательной рекомбинации, значительно ухудшает проявление этого ожидаемого положительного эффекта.

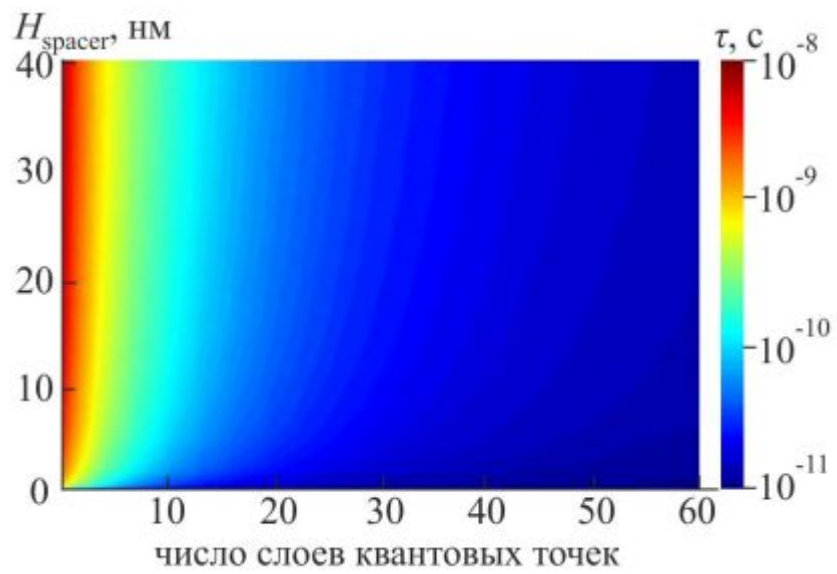


Рисунок 6.4 – Зависимость эффективного времени жизни носителей заряда $\tau_{\text{эфф}}$ от числа слоев квантовых точек N_{QD} и толщины прослойки H_{spacer}

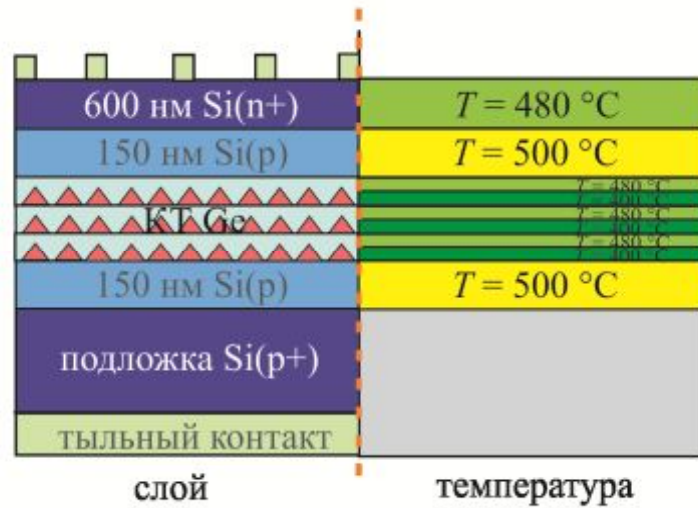
Таким образом, оба параметра \square число рядов квантовых точек и расстояние прослойки между ними \square являются критическими параметрами, определяющими время жизни носителей заряда в нелегированном слое с внедренными вертикально-связанными рядами квантовых точек, которые в конечном итоге определяют выходной ток фотоэлектрического преобразователя.

6.2 Архитектура фотоэлектрических образцов

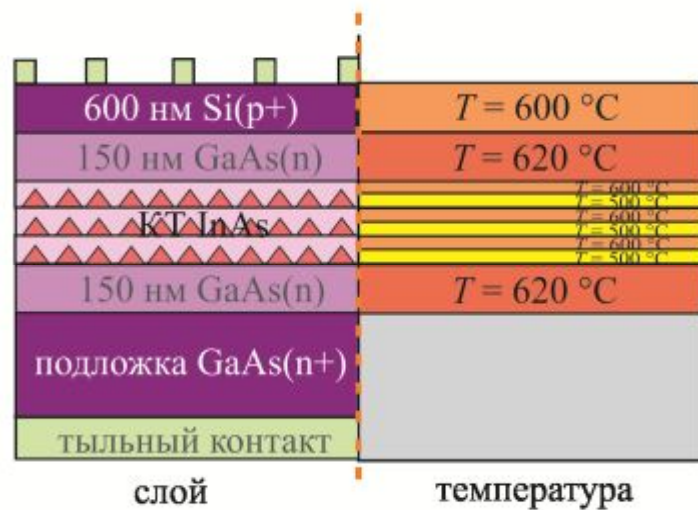
Синтез фотоэлектрических наноматериалов с промежуточной подзоной проводился методом ионно-лучевой кристаллизации. В экспериментах использовались легированные бором подложки кремния $\text{Si}(p^+)$ и легированные кремнием подложки $\text{GaAs}(n^+)$. Фотоэлектрические преобразователи имели архитектуру, показанную на рисунке 6.5. Условия получения слоев приведены на рисунке. Обоснование выбранных технологических режимов приведено в главе 5.

Фотоэлектрическая структура, выполненная на основе наногетеросистемы Ge/Si , обозначенная аббревиатурой ФП-Г, состояла из [264]: тыльного Al-контакта; подложки $p^+-\text{Si}$ (толщина ~ 300 мкм, уровень легирования $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$); буферного слоя $p-\text{Si}$ (толщина 150 нм, уровень легирования не выше 10^{17} см^{-3}); трех слоев квантовых точек Ge (толщина слоя ~ 10 МС, уровень легирования порядка $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) разделенных покровными слоями толщиной 30 нм; наносля $p-\text{Si}$ (толщина 150 нм, уровень легирования не выше 10^{17} см^{-3}); слоя $n+-\text{Si}$ (толщина 500 нм, уровень легирования около 10^{18} см^{-3}); фронтального Ag контакта. Дополнительно выращивался контрольный образец ФП-ГК, отличающийся от архитектуры описанного ФП-Г отсутствием внутренних слоев квантовых точек.

Прототип фотоэлектрического устройства на основе квантово-размерной гетероструктуры InAs/GaAs , маркированный как ФП-ИМ, содержал [265]: тыльный Au контакт, подложку $n^+-\text{GaAs}$ (толщина ~ 300 мкм, уровень легирования $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$); $n-\text{GaAs}$ (толщина ~ 150 нм, уровень легирования $\sim 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); трех слоев квантовых точек InAs (толщина ~ 8 МС), заращенных 30 нм слоем $n-\text{GaAs}$; 150 нм



а) тестовый образец ФП-Г



б) тестовый образец ФП-ИМ

Рисунок 6.5 – Архитектура экспериментальных образцов фотопреобразователей с промежуточной подзоной

слоя GaAs (уровень легирования $\sim 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), слоя p+ - GaAs (толщина 500 нм, уровень легирования $- 10^{18} \text{ см}^{-2}$), фронтального Au контакта к p⁺-области. Для сравнения изготовили образец ФП-ИМК, не содержащий слоев квантовых точек.

Экспериментальные образцы фотоэлектрических устройств изготавливались методом ионно-лучевой кристаллизации с использованием фотолитографии. Размеры образцов, подвергнутых вольт-амперным и спектральным измерениям внешнего квантового выхода имели размеры 3x3 мм. Антиотражающие покрытия не наращивались.

6.3 Анализ теоретических и экспериментальных результатов

6.3.1 Вольт-амперные характеристики

Исследование вольт-амперных характеристик образцов фотоэлектрических преобразователей серий ФП-Г и ФП-ИМ проводилось на имитаторе солнечного излучения по методике, изложенной п. 3.5.1.

На рисунке 6.6 графически обобщены результаты расчетов по модели п. 6.1 и экспериментальных измерений фотоэлектрических устройств. Наибольшее напряжение холостого хода продемонстрировал образец ФП-Г $U_{xx}(\text{ФП-ГК}) = 0,54 \text{ В}$. Теоретические расчеты напряжения холостого хода устройства при эффективном времени жизни $\tau_{\text{эфф}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, оцененном из выражения (6.32) и рисунка 6.4 для толщины покровного слоя 30 нм и трех рядах квантовых точек, привели к значению $U_{xx}(\text{теор.}) = 0,51 \text{ В}$. Полученный результат на 0,04 В выше, чем измеренный, который составил $U_{xx}(\text{ФП-Г}) = 0,47 \text{ В}$. Расчетный ток короткого замыкания устройства с промежуточной подзоной достиг $I_{kз}(\text{теор.}) = 12,1 \text{ мА/см}^2$. Однако, измеренный ток равнялся $I_{kз}(\text{ФП-Г}) = 10,8 \text{ мА/см}^2$. Ток короткого замыкания контрольного образца составил $I_{kз}(\text{ФП-ГК}) = 10,6 \text{ мА/см}^2$. Погрешность выполненных измерений не превышала: по току $\varepsilon_I = 0,02 \text{ мА/см}^2$, по напряжению $\varepsilon_U = 0,001 \text{ В}$. Из приведенных данных следует, что в образце ФП-Г наблюдается повышение генерируемого электрического тока, обусловленного дополнительным поглощением оптического излучения через промежуточную энергетическую подзону.

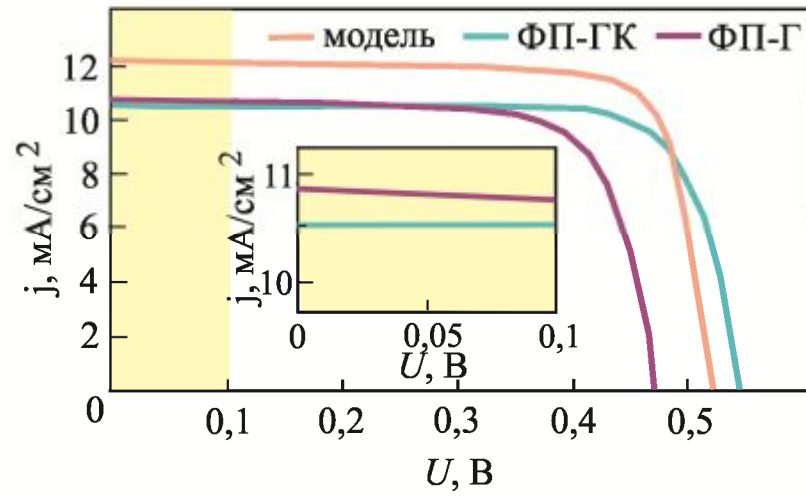


Рисунок 6.6 – Вольт-амперная характеристика ФП-Г

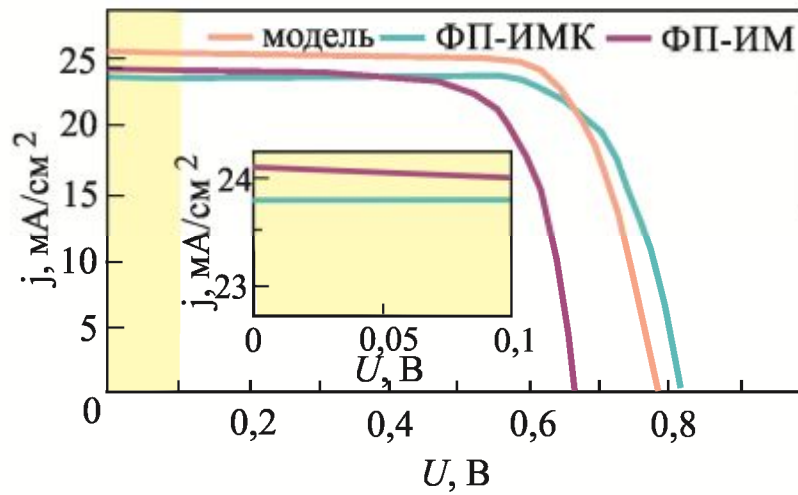


Рисунок 6.7 – Вольт-амперная характеристика ФП-ИМ

Результаты расчетов и данные измерений образцов серии ФП-ИМ показаны на рисунке 6.7. Видно, что для гетеросистем с квантовыми точками I типа разработанная модель лучше согласуется с измерениями касательно тока короткого замыкания. Рассчитанный ток короткого замыкания равнялся $I_{кз}(\text{теор.}) = 25,1 \text{ мА/см}^2$, измеренные – $I_{кз}(\text{ФП-ИМ}) = 24,1 \text{ мА/см}^2$, $I_{кз}(\text{ФП-ИМК}) = 23,8 \text{ мА/см}^2$. Для образцов ФП-ИМ также характерно повышение тока короткого замыкания за счет генерации дополнительных носителей заряда через поглощение на промежуточной подзоне. Впрочем, заметно значительное падение напряжения холостого хода с $U_{xx}(\text{ФП-ИМК}) = 0,82 \text{ В}$ до $U_{xx}(\text{ФП-ИМ}) = 0,67 \text{ В}$.

6.3.2 Спектральные зависимости внешнего квантового выхода

Измерение внешнего квантового выхода экспериментальных образцов осуществляли на оборудовании, описанном в п. 3.5.2. Полученные результаты для образцов ФП-Г и ФП-ИМ показаны на рисунках 6.8 и 6.9. Эти данные коррелируют с результатами фотолюминесцентных исследований (см. рисунки 5.18, 5.19). Видно, что образцы фотопреобразователей с промежуточной подзоной характеризуются двумя отличительными особенностями. Во-первых, интегральный внешний квантовый выход в таких структурах выше, чем аналогичных контрольных *p-i-n*-структур без промежуточной подзоны. Во-вторых, в диапазоне длин волн 1000 – 1200 нм (ФП-Г) и 900 – 1100 (ФП-ИМ) проявляется дополнительная реакция структуры на фотовозбуждение. Незначительный прирост внешнего квантового выхода для фотопреобразователей ФП-Г указывает на худшую проводимость носителей заряда в квантово-размерных гетероструктурах II-типа, по сравнению с гетероструктурами I типа (см. п. 1.1.5).

Подобное поведение вольт-амперных и спектральных характеристик наблюдалось также для фотоэлектрических устройств, выполненных на других полупроводниковых материалах. Незначительная величина прироста генерируемого тока и внешнего квантового выхода для фотопреобразователей

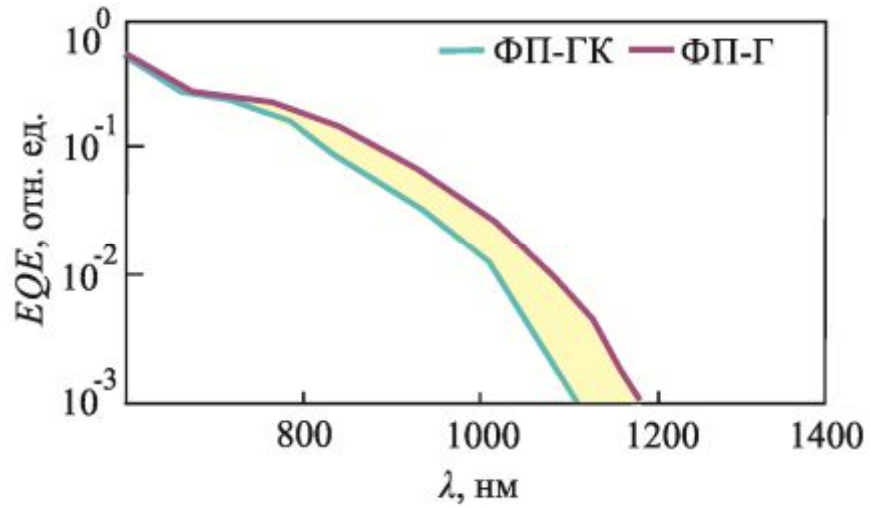


Рисунок 6.8 – Спектральная зависимость внешнего квантового выхода ФП-Г

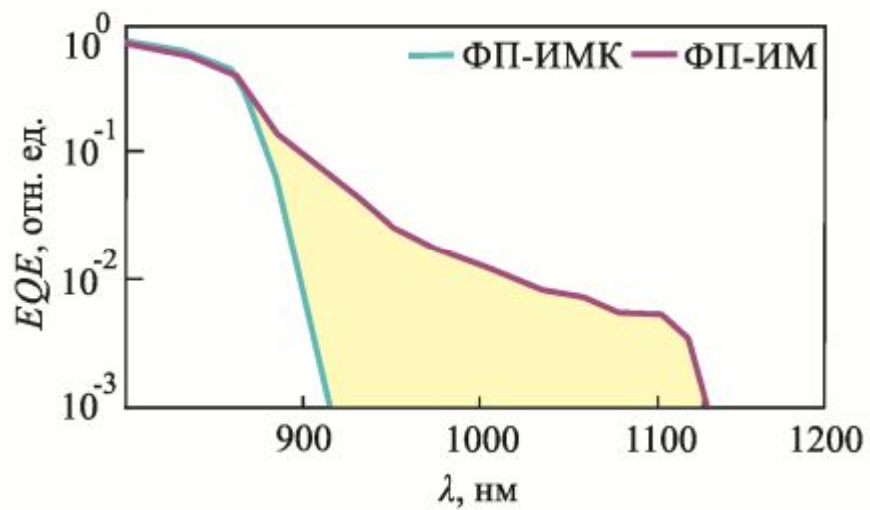


Рисунок 6.9 – Спектральная зависимость внешнего квантового выхода ФП-ИМ

обоих рассматриваемых типов, по-видимому, обусловлены наличием *dome*-структур (см. п. 5.1), дислокаций несоответствия, а также значительным разбросом наноструктур по размерам. Кроме того, носители заряда, возможно, рекомбинировали на границах раздела покровных слоев.

6.4 Выводы по главе 6

1. Разработана модель однопереходного фотоэлектрического *p-i-n* преобразователя с промежуточной энергетической подзоной, сочетающая метод переходных матриц и квазидиффузионно-дрейфовую модель, предназначенная для нахождения распределения электрического поля в многослойной структуре, определения фототока, тока насыщения, тока короткого замыкания, коэффициента полезного действия и фактора заполнения.

2. Получен калибровочный график зависимости эффективного времени жизни носителей заряда $\tau_{эф}$ от количества вертикально-складированных рядов наноструктур N_{QD} и толщины прослойки между ними H_{spacer} . Показано, что при $H_{spacer} \sim 30$ нм и $N_{QD} = 5 - 10$ можно повысить время жизни носителей до нескольких наносекунд.

3. Методом ионно-лучевой кристаллизации изготовлены экспериментальные трехслойные прототипы фотоэлектрических устройств с промежуточной подзоной Ge/Si (ФП-Г) и InAs/GaAs (ФП-ИМ) и аналогичные по архитектуре, но без встроенных слоев островковых наноструктур ФП-ГК и ФП-ИМК. Расчетные токи короткого замыкания составили $I_{кз}(\text{ФП-Г}_{\text{теор.}}) = 12,1$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ИМ}_{\text{теор.}}) = 25,1$ мА/см², измеренные – $I_{кз}(\text{ФП-Г}) = 10,8$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ГК}) = 10,6$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ИМ}) = 24,1$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ИМК}) = 23,8$ мА/см².

4. В спектральных диапазонах длин волн $\lambda = 1000 - 1200$ нм (ФП-Г) и $\lambda = 900 - 1100$ нм (ФП-ИМ) наблюдался прирост внешнего квантового выхода, что экспериментально демонстрирует эффект увеличения генерируемого электрического тока, достигаемый дополнительным поглощением инфракрасной части оптического излучения через промежуточную энергетическую подзону.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе результаты сводятся к следующему:

1. Разработано лабораторное оборудование ионно-лучевой кристаллизации фотоэлектрических наноматериалов Ge/Si и InAs/GaAs с промежуточной энергетической подзоной, оснащенное внешним ионно-плазменным источником с плавной регулировкой энергии в диапазоне от 100 до 300 эВ и тока от 30 до 200 мкА, что позволяет контролируемо осаждать модельные материалы со скоростями от 0,07 до 0,5 МС/с.

2. Предложен комплекс метрологических мер, направленных на повышение точности атомно-силовых микроскопических исследований путем создания прецизионных зондов и разработки методики восстановления реальной формы и размеров островковых нанообъектов. Экспериментально продемонстрирован способ получения углеродных острых нанозондов с радиусом закругления порядка 5 нм, получаемых электронной стимуляцией при ускоряющем напряжении 30 кэВ, фокусировке электронного пучка до 3 нм, токе пучка не более 50 мкА и времени пространственной локализации порядка 8 – 10 секунд. Показано, что экспериментально наблюдаемая погрешность атомно-микроскопических измерений размеров наноостровков с размерами оснований $a \sim 10 - 50$ нм, обусловленная эффектом конволюции, приближенно равна четверти радиуса закругления зонда.

3. Разработана методика определения коэффициентов распыления модельных полупроводниковых материалов ионами аргона низких энергий ($E_{Ar^+} = 100 - 300$ эВ) путем измерения объема образующихся на поверхности мишени кратеров, используя сканирующую лазерную конфокальную микроскопию. Предложенный метод является прямым, позволяет оперативно проводить измерения при произвольных углах падения ионного пучка, лишен недостатков определения коэффициентов распыления по глубине маскированной ступеньки на подложке.

4. Исследованы эффекты низкоэнергетического распыления одно (Si, Ge) - и двухкомпонентных (GaAs, InAs) полупроводников. Установлено, что в процессе травления формируется аморфизированная поверхность, переходящая в стабильную во времени волнообразную структуру, упорядоченную перпендикулярно направлению падения ионного пучка. Оже-спектроскопические исследования бомбардировки поверхности GaAs и InAs аргоновым пучком энергией 500 эВ и током 200 нА, показали, что распыление двухкомпонентных мишеней GaAs и InAs имеет экспоненциально затухающую во времени астехиометрию состава. Установлено, что для получения равномерного по составу массопотока GaAs, необходимо проводить предварительное распыление в течение 3 минут, для InAs в течение 5 минут при экранированных подложках.

5. Определены энергетические и угловые зависимости коэффициентов распыления кремния, германия, арсенида галлия и арсенида индия аргоновым пучком с энергией 100 – 500 эВ и углах падения от 0° до 80° . Показано, что в диапазоне энергий от 100 до 300 эВ энергетическая зависимость для этих материалов практически линейна. Установлено, что коэффициенты распыления при нормальной бомбардировке ионами аргона оптимальной энергии $E_{Ar^+} = 150$ эВ равны $Y(Si) = 0,12$, $Y(Ge) = 0,38$, $Y(GaAs) = 0,41$, $Y(InAs) = 0,73$. Выявлено, что дифференциальные угловые коэффициенты распыления кремния и германия имеют схожий характер. Максимумы интенсивности распыления симметрично смещены на $15 - 20^\circ$ от нормали. Дифференциальные угловые коэффициенты GaAs и InAs более локализованы вблизи направления падения ионного пучка. Их угловая зависимость ближе к зеркальному закону, что отличает эти материалы от однокомпонентных – кремния и германия.

6. Разработана компьютерная модель, обеспечивающая прогнозирование пространственного распределения массопотока вблизи поверхности подложки в процессе ионно-лучевой кристаллизации модельных полупроводниковых материалов. Входными параметрами модели являются функция плотности тока j , угол α между направлением распространения ионного пучка и вектором нормали мишени, диаметры пучка d , мишени D_t и подложки D_s , расстояние между

мишенью и подложкой L , угол β между векторами нормалей мишени и подложки, эмпирические дифференциальные угловые коэффициенты распыления Y_{Ω} . Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

7. Показано, что при оптимальном расстоянии «мишень – подложка» $L = 3 - 4$ см коэффициент потери ростового вещества не превышает: $R_{loss}(\text{Si}) < 0,18$; $R_{loss}(\text{Ge}) < 0,16$; $R_{loss}(\text{GaAs}) < 0,12$; $R_{loss}(\text{InAs}) < 0,14$. Двухкомпонентные соединения имеют меньшие коэффициенты потери, что объясняется более узким распределением дифференциальных угловых коэффициентов распыления. Выявлено, что низкоэнергетичное распыление ($E_{\text{Ar}^+} = 150$ эВ) позволяет обеспечить однородность массопотока R_{unf} не хуже: для кремния – 4%, германия – 3%, арсенида галлия – 4%, арсенида индия – 7%. Это указывает на возможность управления скоростью и однородностью ростового массопотока в достаточно широком диапазоне энергий и токов ионного пучка.

8. Установлено, что повышение температуры подложки при ионно-лучевой кристаллизации германия на кремнии в диапазоне $T = 300 - 400$ °С при постоянном токе пучка $I = 120$ мкА и энергии ионов $E_{\text{Ar}^+} = 150$ эВ приводит к увеличению средних размеров наностроек D_{cp} с 12 до 18 нм. Дисперсия не превышает 28%. Поверхностная плотность достигает $2 \cdot 10^{11}$ см⁻². При температурах выше 500 °С размеры *hut*-островков смещаются к 23 – 25 нм, поверхностная плотность падает до $1,5 \cdot 10^{11}$ см⁻². Для системы InAs/GaAs оптимальный диапазон лежит в пределах $T = 450 - 500$ °С при этом средние размеры *hut*-островков не более 15 нм, поверхностная плотность порядка $1,2 \cdot 10^{11}$ см⁻². Выше 500 ° плотность резко снижается до $0,4 \cdot 10^{11}$ см⁻². При высоких температурах в обеих гетеросистемах наблюдается развитие *dome*-структур.

9. Выявлено, что увеличение ионного тока в интервале $I = 60 - 120$ мкА при постоянной температуре ($T_{\text{Ge/Si}} = 400$ °С, $T_{\text{InAs/GaAs}} = 500$ °С) и энергии ионов аргона $E_{\text{Ar}^+} = 150$ эВ незначительно отражается на величине средних латеральных размеров наностроек как для гетесистемы Ge/Si ($D_{\text{cp}} \sim 18$ нм), так и для гетеропары InAs/GaAs ($D_{\text{cp}} \sim 15$ нм). Наименьшая дисперсия σ/D_{cp} достигается при токе порядка 120 мкА: для *hut*-точек германия $\sigma/D_{\text{cp}} \sim 26\%$, для *hut*-точек арсенида

индия $\sigma/D_{\text{cp}} \sim 31\%$. Установлено, что увеличение ионного тока приводит к формированию более плотных массивов: при токе $I = 180$ мкА поверхностная плотность $\rho(\text{Ge/Si}) \sim 2,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\rho(\text{InAs/GaAs}) \sim 1,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Показано, что повышение тока выше 180 мкА нецелесообразно по причине значительного возрастания дисперсии размеров: $\sigma/D_{\text{cp}}(\text{Ge/Si}) \sim 39\%$, $\sigma/D_{\text{cp}}(\text{InAs/GaAs}) \sim 51\%$. Результаты атомно-силовой микроскопии подтверждены данными вольт-фарадных измерений. Увеличение размеров nanoостровков Ge/Si и InAs/GaAs при повышении ионного тока проявилось на емкостных кривых в виде сокращения длины области насыщения, регистрируемых в интервале напряжений смещения $U_{\text{см}} = 0,3 - 0,7 \text{ В}$ (Ge/Si) и $U_{\text{см}} = -2,8 - -1,6 \text{ В}$ (InAs/GaAs).

10. Показано, что в диапазоне энергий ионов $E_{\text{Ar}^+} = 150 - 200 \text{ эВ}$ при неизменной температуре процесса ($T_{\text{Ge/Si}} = 400^\circ\text{C}$, $T_{\text{InAs/GaAs}} = 500^\circ\text{C}$) и токе пучка $I = 120$ мкА наблюдается полоса устойчивости средних размеров, дисперсии и поверхностной плотности nanoостровков Ge/Si и InAs/GaAs: $D_{\text{cp}}(\text{Ge/Si}) \sim 18 \text{ нм}$, $D_{\text{cp}}(\text{InAs/GaAs}) > \sim 15 \text{ нм}$, $\sigma/D_{\text{cp}}(\text{Ge/Si}) \sim 28\%$, $\sigma/D_{\text{cp}}(\text{InAs/GaAs}) \sim 36\%$, $\rho(\text{Ge/Si}) \sim 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\rho(\text{InAs/GaAs}) \sim 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При энергиях более 300 эВ средние размеры островков обоих типов материалов превышают 35 нм с дисперсией выше 45%. Выявленные закономерности коррелируют с данными фотолюминесцентных исследований трехслойных гетероструктур Ge/Si и InAs/GaAs, выращенных при различных энергиях ионов. Увеличение энергии ионов приводило к «синему» смещению пиков фотолюминесценции и их размытию: $I_{\text{PL}}(\text{Ge/Si}_{150 \text{ эВ}}) = 770 \text{ мЭВ}$, $I_{\text{PL}}(\text{Ge/Si}_{300 \text{ эВ}}) = 720 \text{ мЭВ}$, $I_{\text{PL}}(\text{InAs/GaAs}_{150 \text{ эВ}}) = 1220 \text{ мЭВ}$, $I_{\text{PL}}(\text{InAs/GaAs}_{300 \text{ эВ}}) = 1130 \text{ мЭВ}$, что косвенно указывает на повышение размеров и дисперсии nanoостровков.

11. Разработана модель однопереходного фотоэлектрического *p-i-n* преобразователя с промежуточной энергетической подзоной, сочетающая метод переходных матриц и квазидиффузионно-дрейфовую модель, предназначенная для нахождения распределения электрического поля в многослойной структуре, определения фототока, тока насыщения, тока короткого замыкания, коэффициента полезного действия и фактора заполнения. Получен

калибровочный график зависимости эффективного времени жизни носителей заряда $\tau_{эф}$ от количества вертикально-складированных рядов наноструктур N_{QD} и толщины прослойки между ними H_{spacer} . Показано, что при $H_{spacer} \sim 30$ нм и $N_{QD} = 5 - 10$ можно повысить время жизни носителей до нескольких наносекунд.

12. Получены методом ионно-лучевой кристаллизации экспериментальные трехслойные прототипы фотоэлектрических устройств с промежуточной подзоной Ge/Si (ФП-Г) и InAs/GaAs (ФП-ИМ) и аналогичные по архитектуре, но без встроенных слоев островковых наноструктур ФП-ГК и ФП-ИМК. Расчетные токи короткого замыкания составили $I_{кз}(\text{ФП-Г}_{\text{теор.}}) = 12,1$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ИМ}_{\text{теор.}}) = 25,1$ мА/см², измеренные – $I_{кз}(\text{ФП-Г}) = 10,8$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ГК}) = 10,6$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ИМ}) = 24,1$ мА/см², $I_{кз}(\text{ФП-ИМК}) = 23,8$ мА/см². Показано, что для устройств ФП-ИМ разработанная теория лучше согласуется с экспериментальными измерениями тока короткого замыкания. В спектральных диапазонах длин волн $\lambda = 1000 - 1200$ нм (ФП-Г) и $\lambda = 900 - 1100$ нм (ФП-ИМ) наблюдался прирост внешнего квантового выхода. Полученные результаты подтверждают эффект увеличения генерируемого электрического тока в разработанных устройствах ФП-Г и ФП-ИМ, достигаемый посредством дополнительного поглощения инфракрасной части оптического излучения через промежуточную энергетическую подзону.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 44 работах, из них 1 монография, 21 статья в журналах из рекомендованного ВАК перечня, 2 патента, 8 свидетельств об официальной регистрации программ для ЭВМ, 12 докладов в трудах научных конференций, не считая тезисов докладов.

монография

А1. **Чеботарев, С. Н.** Наноструктуры $A^{IV}B^{IV}$ и $A^{III}B^V$ для устройств оптоэлектроники: монография / С. Н. Чеботарев, М. Л. Лунина, Д. Л. Алфимова. – Ростов н/Д: изд-во ЮНЦ РАН, 2014. – 275 с.

статьи в журналах из перечня ВАК

А2. **Чеботарев, С. Н.** Особенности формирования многослойных наноструктур Ge/Si при ионно-лучевой кристаллизации / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Л. С. Лунин // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – Вып. 16. – С. 30 – 37.

А3. Лунин, Л. С. Структура нанокластеров Ge на Si(001) при ионно-лучевой кристаллизации / Л.С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А.С. Пащенко // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 457 – 461.

А4. Лунин, Л. С. Взаимосвязь размеров квантовых точек в InAs-QD/GaAs со спектром фотолюминесценции / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко, С. А. Дудников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 1. – С. 40 – 44.

А5. Лунин, Л. С. Ионно-лучевое осаждение фотоактивных нанослоев кремниевых солнечных элементов / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко, Л. Н. Болобанова // Неорганические материалы. – 2012 – Т. 48. – № 5. – С. 517 – 522.

А6. Лозовский, В. Н. Получение и использование позиционных меток в сканирующей зондовой микроскопии / В. Н. Лозовский, С. Н. **Чеботарев**, В. А. Ирха, Г. В. Валов // Письма в журнал технической физики. – 2010. – Т. 36. – Вып. 16. – С. 12 – 17.

А7. Пащенко, А. С. Перенос носителей заряда в многослойных гетероструктурах арсенида галлия и индия с квантовыми точками, полученных ионно-лучевой кристаллизацией / А. С. Пащенко, С. Н. **Чеботарев**, Л. С. Лунин // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 3. – С. 243 – 247.

А8. Лунин, Л. С. Исследование фоточувствительных гетероструктур InAs/GaAs с квантовыми точками, выращенных методом ионно-лучевого осаждения / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев, Д. Л. Алфимова, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 6. – С. 58 – 62.

А9. Лунин, Л. С. Фотолюминесценция гетероструктур $i\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/n\text{-GaAs}$ со стохастическим массивом квантовых точек InAs / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев,

Д. Л. Алфимова, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 907 – 910.

A10. Лозовский, В. Н. Методика получения нанометок и их применение для позиционирования в сканирующей зондовой микроскопии / В. Н. Лозовский, В. А. Ирха, С. Н. **Чеботарев** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 9. – С. 33 – 36.

A11. **Чеботарев**, С. Н. Моделирование зависимостей функциональных характеристик кремниевых солнечных элементов, полученных методом ионно-лучевого осаждения от толщины и уровня легирования фронтального слоя / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Вестник Южного научного центра РАН. – 2011. – Т. 7. – № 4. – С. 25 – 30.

A12. **Чеботарев**, С. Н. Ионно-лучевая кристаллизация мультикаскадных фотогетероструктур с квантовыми точками InAs-QD/GaAs / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, В. А. Ирха, С. А. Дудников // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 6. – С. 65 – 70.

A13. **Чеботарев**, С. Н. Исследование фототока в солнечных элементах на гетероструктурах с массивом квантовых точек / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2013. – № 2. – С. 97 – 99.

A14. **Чеботарев**, С. Н. Моделирование вольтамперных и спектральных характеристик солнечных элементов InAs-QD/GaAs / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, В. А. Ирха, С. А. Дудников // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – №10. – С. 28 – 32.

A15. Лунин, Л. С. Ионно-лучевая кристаллизация нанокластеров Ge на Si(001) / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Вестник Южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8. – № 2. – С. 9 – 12.

A16. Лозовский, В. Н. Скорость электронно-стимулированного осаждения углеродных квазиодномерных наноструктур / В. Н. Лозовский, С. Н. **Чеботарев**, В. А. Ирха // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2011. – № 4. – С. 131 – 135.

A17. Варавка, В. Н. Получение фотоактивных структур Si(n+)/Si(p)/Si(p+) методом ионно-лучевой кристаллизации / В. Н. Варавка, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко, В. А. Ирха // Вестник Донского государственного технического университета. – 2013. – Т. 74. – № 5/6. – С. 77 – 83.

A18. Лозовский, В. Н. Моделирование массопереноса примесей при зонной сублимационной перекристаллизации в цилиндрической ростовой зоне / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, С. Н. **Чеботарев** // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2006. – № 3. – С. 60 – 63.

A19. Лозовский, В.Н. Исследование краевого температурного эффекта при зонной сублимационной перекристаллизации / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, С. Н. **Чеботарев** // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2007. – № 5. – С. 52 – 56.

A20. Лозовский, В. Н. Осаждение тугоплавких металлов на рельефные подложки методом зонной сублимационной перекристаллизации / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, С. Н. **Чеботарев**, В. А. Ирха // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2007. – № 4. – С. 68 – 70.

A21. **Чеботарев**, С. Н. Моделирование кремниевых тонкопленочных трехкаскадных солнечных элементов α -Si:H/ μ s-Si:O/ μ s-Si:H / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Л. С. Лунин, В. А. Ирха // Вестник Южного научного центра РАН. – 2013. – Т. 9. – № 4. – С. 18 – 25.

A22. Лунин, Л. С. Формирование квантовых точек InAs на подложках GaAs методом ионно-лучевого осаждения / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев, Д. Л. Алфимова, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко // Вестник Южного научного центра РАН. – 2010. – Т. 6. – № 4. – С. 46 – 49.

патенты РФ

A23. **Чеботарев**, С. Н. Способ изготовления СЗМ-наносенсоров методом электронной стимуляции / С. Н. Чеботарев, В. А. Ирха // Патент РФ №2402022. – Заявл. 23.04.2009. – Оpubл. 20.10.2011. – Бюл. №29.

A24. Лозовский, В. Н. Способ выращивания слоев оксида цинка / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, Ирха В.А.,

Пашенко А.С., Валов Г.В., Яковлев В.А. // Патент РФ №2384914. – Заявл. 08.10.2008. – Оpubл. 20.03.2010. – Бюл. №8.

Свидетельства о регистрации программ для ЭВМ

A25. Лунин, Л. С. Моделирование массопереноса однокомпонентных полупроводниковых материалов в процессе ионно-лучевого осаждения / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пашенко, Л. Н. Болобанова // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2011614787 от 19.08.2011.

A26. **Чеботарев**, С. Н. Одномерная деконволюция АСМ-профиля полупроводниковых квантовых точек / С. Н. Чеботарев, А. С. Пашенко, С. А. Дудников // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2011618323 от 21.10.2011.

A27. Лозовский, В. Н. Моделирование массопереноса в процессе зонной сублимационной перекристаллизации / В. Н. Лозовский, Г. В. Валов, С. В. Лозовский, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пашенко // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2011616518 от 19.08.2011.

A28. Лунин, Л. С. Моделирование нагрузочных вольт-амперных и ватт-вольтных характеристик фотоэлектрических преобразователей / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пашенко, Э. Е. Блохин, С. А. Дудников // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2012614375 от 16.05.2012.

A29. Лунин, Л. С. Диффузионно-дрейфовая модель расчета энергетических зонных диаграмм электронно-дырочных переходов / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пашенко, С. А. Дудников // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2012660218 от 14.11.2012.

A30. **Чеботарев**, С. Н. Моделирование функциональных характеристик высоковольтных интегральных трехпереходных солнечных элементов на основе поликристаллического и аморфного кремния / С. Н. Чеботарев, А. С. Пашенко, Э. Е. Блохин, В. А. Ирха // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2013615008 от 27.05.2013.

A31. **Чеботарев**, С. Н. Моделирование вольтамперных характеристик мультикаскадных солнечных элементов на основе квантоворазмерных

гетероструктур / С. Н. Чеботарев, А. С. Пашенко, В. А. Ирха // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2013618954 от 24.09.2013.

А32. **Чеботарев, С. Н.** Моделирование роста и оптических характеристик полупроводниковых квантовых точек / С. Н. Чеботарев, А. С. Пашенко // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014610311 от 09.01.2014.

доклады, опубликованные в трудах научных конференций

А33. Лунин, Л. С. Получение методом ионно-лучевого осаждения структур GaAs с квантовыми точками InAs для фотоэлектрических преобразователей III поколения / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пашенко // Материалы X межд. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», 17-22 окт. 2010 г., Ставрополь, Россия. – Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ. – 2010. – С. 153 – 155.

А34. Ирха, В. А. Кинетика электронно-стимулированного роста аморфных углеродных нановискеров и их геометрические особенности / В. А. Ирха, В. Н. Лозовский, С. Н. **Чеботарев** // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов», 22-24 сент. 2010 г., Санкт-Петербург, Россия. – СПб.: Изд-во СПбПУ. – 2010. – С. – 219 – 220.

А35. Ирха, В. А. Физическая и математическая модели кинетики роста углеродных нановискеров при воздействии пучка высокоэнергетичных электронов / В. А. Ирха, В. Н. Лозовский, С. Н. **Чеботарев** // Материалы межд. семинара «Физико-математическое моделирование систем», 26-27 нояб. 2010 г., Воронеж, Россия. – Воронеж: Изд-во ВГТУ. – 2010. – С. 119 – 126.

А36. Лунин, Л. С. Моделирование зарождения германиевых квантовых точек на кремнии при градиентной ионно-лучевой кристаллизации / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пашенко, Л. Н. Болобанова, С. А. Дудников // Материалы XI межд. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», 22-27 апр. 2012 г., Ставрополь, Россия. – Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ. – 2012. – С. 139 – 141.

A37. Лунин, Л. С. Методы получения оптоэлектронных наноструктур / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Материалы межд. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», 22-27 апр. 2012 г., Ставрополь, Россия. – Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ. – 2012. – С.14-26.

A38. Лунин, Л. С. Эволюция наноструктур германия на кремнии при ионно-лучевой кристаллизации / Л. С. Лунин, С. Н. **Чеботарев**, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Труды межд. науч. конф. «Новые технологии в материаловедении, информационных системах, электронике, энергетике, экономике, экологии», 14-17 мая 2012 г., Кременчуг, Украина. – Кременчуг: Изд-во КУЭИТУ. 2012. – С. 20 – 22.

A39. **Чеботарев**, С. Н. Моделирование и анализ ионно-лучевой кристаллизации квантовых точек германия на кремнии / С. Н. Чеботарев, Л. С. Лунин, А. С. Пащенко // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов», 27-29 июня 2012 г. – СПб.: Изд-во политехн. ун-та. – 2012. – С. 790 – 792.

A40. **Чеботарев**, С. Н. Фотоэлектрические преобразователи на гетероструктурах с квантовыми точками / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Материалы всерос. конф. «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто – и наноэлектроника», 11-12 окт. 2012 г., Новочеркасск, Россия. – Новочеркасск: Изд-во «Лик». – 2012. – С. 20 – 28.

A41. **Чеботарев**, С. Н. Ионно-лучевая кристаллизация нанокластеров Ge/Si / С. Н. Чеботарев // Материалы межд. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)», 2-6 сент. 2013 г., п. Лоо, Россия. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. – 2013. – Вып. 2. – Т. 2. – С. 269 – 272.

A42. Лунин, Л.С. Ионно-лучевая кристаллизация наногетероструктур Ge-QD/Si для фотопреобразователей / Лунин Л.С., **Чеботарев** С.Н., Пащенко А.С., Лунина М.Л. // Материалы I межд. форума «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности», 22-23 окт. 2013 г., Москва, Россия. – Москва: ОИВТ РАН. – 2013. – С. 261 – 265.

A43. **Чеботарев, С. Н.** Ионно-стимулированное формирование нанокластеров Ge/Si / С. Н. Чеботарев // Материалы III межд. симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов», 2 – 6 сент. 2014 г., п. Лоо. – Ростов-на-Дону: Изд-во МАРТ. – 2014. – Т. 1. – С. 332 – 335.

A44. **Чеботарев, С. Н.** Особенности ионно-лучевой кристаллизации наногетероструктур InAs-QD/GaAs для фотопреобразователей с промежуточной энергетической подзоной / С. Н. Чеботарев, Л. С. Лунин, А. С. Пащенко, В. А. Ирха, М. Л. Лунина // Материалы II межд. форума «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности», 10-11 нояб. 2014 г., Москва, Россия. – Москва: ОИВТ РАН. – 2014. – С. 440 – 444.

В заключении хотелось бы выразить слова *благодарности*:

– научному консультанту д.ф.-м.н., проф. Лунину Л.С., подтолкнувшему и стимулировавшему написание этой работы, а также за его неоценимую помощь в решении научных и организационных проблем;

– академику Матишову Г.Г. и д.ф.-м.н. Калинчуку В.В. за предоставленные возможности;

– д.ф.-м.н., проф. Лозовскому В.Н., к.ф.-м.н. Лозовскому С.В. за приобщение к научной работе;

– к.ф.-м.н. Пащенко А.С. за плодотворные годы совместных научных исследований и проведение измерений вольт-амперных характеристик и спектральной зависимости внешнего квантового выхода;

– Dr. Runge E., PhD Williamson A. за обсуждение математических вопросов;

– асп. Ирха В.А. за проведение микроскопических исследований;

– д.т.н. Сысоеву И.А., асп. Малявину Ф.Ф., асп. Кулешову Д.С. за помощь в получении экспериментальных образцов;

– к.т.н. Алфимовой Д.Л. за проведение оже-спектроскопических измерений;

– к.ф.-м.н. Валову Г.В. за помощь в измерении коэффициентов распыления;

– к.т.н. Лапину В.А. за помощь при измерении комбинационного рассеяния;

– асп. Дудникову С.А. и асп. Болобановой Л.Н. за помощь в написании программного кода;

– инж. Гамидову В.А. за проведение электронно-микроскопических исследований;

– асп. Блохину Э.Е. и асп. Яковлеву В.А. за помощь при выполнении вольт-фарадных и фотолюминесцентных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев, В. М. Гетероструктурные солнечные элементы / В. М. Андреев // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – Вып. 9. – С. 1035–1038.
2. Лантратов, В. М. Высокоэффективные двухпереходные GaInP/GaAs солнечные элементы, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии / В. М. Лантратов, Н. А. Калюжный, С. А. Минтаиров, Н. Х. Тимошина, М. З. Шварц, В. М. Андреев // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – Вып. 6. – С. 751–755.
3. Shockley, W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser // Journal of Applied Physics. – 1961. – Vol 32, № 3. – P. 510–520.
4. Алфёров, Ж. И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж. И. Алфёров, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – Вып. 8. – С. 937–948.
5. Geisz, J. F. High-efficiency GaInP/GaAs/InGaAs triple-junction solar cells grown inverted with a metamorphic bottom junction / J. F. Geisz, S. Kurtz, M. W. Wanlass, J. S. Ward, A. Duda, D. J. Friedman, J. M. Olson, W. E. McMahon, T. E. Moriarty, J. T. Kiehl // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91. – № 2. – P. 023502.
6. King, R. R. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells / R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, N. H. Karam // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. – № 18. – P. 183516.
7. Luque, A. General equivalent circuit for intermediate band devices: potentials, currents and electroluminescence / A. Luque, A. Martí, C. Stanley, N. Lopez, L. Cuadra, D. Zhou, J. L. Pearson, A. McKee // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 96. – № 1. – P. 903–909.
8. Nozik, A. J. Quantum dot solar cells / A. J. Nozik // Physica E. – 2002. – Vol. 14. – № 1–2. – P. 115–120.

9. Блохин, С. А. Фотоэлектрические преобразователи AlGaAs/GaAs с массивом квантовых точек InGaAs / А. Ф. Сахаров, А. М. Надточий, А. С. Паюсов, М. В. Максимов, Н. Н. Леденцов, А. Р. Ковш, С. С. Михрин, В. М. Лантратов, С. А. Минтаиров, Н. А. Калюжный, М. З. Шварц // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – Вып. 4. – С. 537–542.

10. Hwang, J. Thermal emission in type-II GaSb/GaAs quantum dots and prospects for intermediate band solar energy conversion / J. Hwang, A. J. Martin, J. M. Millunchick, J. D. Phillips // Journal of Applied Physics. – 2012. Vol. 111. – № 7. – P. 074514.

11. Luque, A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels / A. Luque, A. Marti // Physical Review Letters. – 1997. – Vol. 78. – № 26. – P. 5014–5017.

12. Буравлев, А. Д. / А. Д. Буравлев, В. Н. Неведомский, Е. В. Убыйвовк, В. Ф. Сапега, А. И. Хребтов, Ю. Б. Самсоненко, Г. Э. Цырлин, В. М. Устинов // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 8. – С. 1033–1036.

13. Романов, В. В. Особенности формирования наноразмерных объектов в системе InSb/InAs методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений / В. В. Романов, П. А. Дементьев, К. Д. Моисеев // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 3. – С. 420–425.

14. Kuznetsov V. V. Thermodynamic restrictions of LPE of bismuth-containing A^3B^5 solid solutions / V. V. Kuznetsov, E. A. Kognovitskaya, E. R. Rubtsov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354. – № 35–39. – P. 4375–4379.

15. Verna, V. B. Patterned quantum dot molecule laser fabricated by electron beam lithography and wet chemical etching / V. B. Verma, U. Reddy, N. L. Dias, K. P. Bassett, X. Li, J. J. Coleman // Journal of quantum electronics. – 2010. – Vol. 46. – № 12. – P. 1827–1833.

16. Krikorian, E. Epitaxial deposition of germanium by both sputtering and evaporation / E. Krikorian, R. J. Sneed // Applied Physics Letter. – 1966. – Vol. 37. – № 10. – P. 3665–3668.

17. Xue, G. Epitaxial Si(001) grown at 80–750 °C by ion-beam sputter deposition: Crystal growth, doping, and electronic properties / G. Xue, J. E. Greene // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 80. – № 2. – P. 769–780.
18. Aleksnadrov, L. N. Heteroepitaxy of germanium thin films on silicon by ion sputtering / L. N. Aleksandrov, R. N. Lovyagin, O. P. Pchelyakov, S. I. Stenin // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. Vol. 24–25. – P. 298–301.
19. Wang, X. S. Effect of ion sputtering on Ge epitaxy on GaAs(110) / X. S. Wang, J. Brake, R. J. Pechman, J. H. Weaver // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 68. № 12. – P. 1660–1662.
20. Yoshihiro, T. Properties of GaAs_{1-x}P_x epitaxial films prepared by ion beam sputter deposition / T. Yoshihiro, I. Tadatugu // *Electronics and Communications in Japan*. – 1992. – Vol. 75. – P. 97–106.
21. Facsko, S. Self-organized quantum dot formation by ion sputtering / S. Facsko, T. Dekorsy, C. Trappe, H. Kurz // *Microelectronic Engineering*. – 2000. – Vol. 53. – P. 245–248.
22. Dvurechenskii, A. V. Ge/Si quantum dot nanostructures grown with low-energy ion beam-epitaxy / A. V. Dvurechenskii, J. V. Smagina, R. Groetzschel, V. A. Zinoviev, V. A. Armbrister, P. L. Novikov, S. A. Teys, A. K. Gutakovskii // *Surface & Coating Technology*. – 2005. – Vol. 196. – P. 25–29.
23. Chapin, D. M. / D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson // *Journal of Applied Physics*. – 1954. – Vol. 25. – № 5. – p. 676–677.
24. Вавилов, В. С. Фотоэлектрические явления в полупроводниках // *Успехи физических наук*. – 1962. – Т. 76. – Вып. 4. – С. 749–758.
25. Васильев, А. М. Полупроводниковые фотопреобразователи / А. М. Васильев, А. П. Ландсман. – М.: Изд-во «Советское радио», 1971. – 248 с.

26. Стребков, Д.С. Системы преобразования энергии для космических полетов / Д. С. Стребков. – М.: ВНИИТ, 1961. – 72 с.
27. Алферов, Ж. И. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов AlGaAs–GaAs / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Н. С. Зимогорова, Д. Н. Третьяков // Физика и техника полупроводников. – 1969. – Т. 3. – Вып. 11. – С.1633–1637.
28. Алферов, Ж. И. Солнечные преобразователи на основе гетеропереходов p-Al_xGa_{1-x}As–n-GaAs / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, М. Б. Каган, И. И. Протасов, В. Г. Трофим // Физика и техника полупроводников. – 1970. – Т. 4. Вып. 12. С. 2378–2379.
29. Андреев, В. М. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения / В. М. Андреев, В. А. Грилихес, В. Д. Румянцев. – Л.: Наука, 1989. – 310 с.
30. Wurfel, P. Physics of solar cells / P. Wurfel. – Weinheim: Willey, 2005. – 186 p.
31. Фаренбрух, А. Солнечные элементы: теория и эксперимент / А. Фаренбрух, Р. Бьюб Р. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
32. Andreev, V. M. Concentrator PV modules and solar cells for TPV systems / V. M. Andreev, V. A. Grilikhes, V. P. Khvostikov, O. A. Khvostikova, V. D. Rumyantsev, N. A. Sadchikov, M. Z. Shvarts // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2004. – Т. 84. № 1–4. С. 3–17.
33. Beard, M. C. Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals / M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik // Nano Letters. – 2007. – Vol. 7. – № 8. P. 2506–2512.
34. Midgett, A. G. Size and composition dependent multiple exciton generation efficiency in PbS, PbSe, and PbS_xSe_{1-x} alloyed quantum dots / A. G. Midgett, J. M. Luther, J. T. Stewart, D. K. Smith, L. A. Padilha, V. I. Klimov, A. J. Nozik, M. C. Beard // Nano Letters. – 2013. – Vol. 13. – № 7. – P. 3078–3085.
35. Stewart, J. T. Comparison of Carrier Multiplication Yields in PbS and PbSe Nanocrystals: The Role of Competing Energy-Loss Processes / J. T. Stewart, L. A. Padilha, M. M. Qazilbash, J. M. Pietryga, A. G. Midgett, J. M. Luther,

M. C. Beard, A. J. Nozik, V. I. Klimov // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – № 2. – P. 622–628.

36. Miritello, M. Enhanced down conversion of photons emitted by photoexcited films grown on silicon / M. Miritello, R. Lo Savio, P. Cardile, F. Priolo // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – № 4. – P. 041411.

37. Huang, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters / X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu // *Chemical Society Review*. – 2013. – Vol. 42. – № 1. – P. 173–201.

38. Luque, A. Understanding intermediate-band solar cells / A. Luque, A. Martí, C. Stanley // *Nature Photonics*. – 2012. – Vol. 6. – P. 146–152.

39. Shao, Q. Intermediate-band solar cells based on quantum dot supracrystals / Q. Shao, A. A. Balandin, A. I. Fedoseyev, M. Turowski // *Applied Physics Letters*. – 2007. Vol. 91. – № 16. – P. 163503.

40. Luque, A. Understanding the operation of quantum dot intermediate band solar cells / A. Luque, P. G. Linares, E. Antolín, I. Ramiro, C. D. Farmer, E. Hernández, I. Tobías, C. R. Stanley, A. Martí // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 111. – № 4. – P. 044502.

41. Luque, A. General equivalent circuit for intermediate band devices: Potentials, currents and electroluminescence / A. Luque, A. Martí, C. Stanley, N. López, L. Cuadra, D. Zhou, J. L. Pearson, A. McKee // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol 96. – № 1. – P. 903–909.

42. Bremner, S. P. Detailed balance efficiency limits with quasi-fermi level variations / S. P. Bremner, R. Corkish, C. B. Honsberg // *IEEE transactions on electron devices*. – 1999. – Vol. 46. – № 10. – P. 1932 – 1939.

43. Luque, A. Experimental analysis of the quasi-Fermi level split in quantum dot intermediate-band solar cells / A. Luque, A. Martí., N. López, E. Antolín, E. Cánovas, C. Stanley, C. Farmer, L. J. Caballero, L. Cuadra, J. L. Balenzategui // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87. P. 083505.

44. Burt, M. G. Fundamentals of envelope function theory for electronic states and photonic modes in nanostructures / M. G. Burt // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – Vol. 11. – P. 53–61.

45. Walker, A. W. The Effects of Absorption and Recombination on Quantum Dot Multijunction Solar Cell Efficiency / A. W. Walker, O. Theriault, J. F. Wheeldon, K. Hinzer // *IEEE journal of photovoltaics*. – 2013. – Vol. 3. – № 3. P. 1118–1124.

46. Marti, A. Elements of the design and analysis of quantum-dot intermediate band solar cells / A. Marti, E. Antolin, E. Canovas, N. Lopez, P. G. Linares, A. Luque, C. R. Stanley, C. D. Farmer // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 6716–6722.

47. Tomic, S. Intermediate-band solar cells: Influence of band formation on dynamical processes in InAs/GaAs quantum dot arrays / S. Tomic // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 195321.

48. Jung, J. H. Optical properties and electronic structures in InAs/GaAs quantum dots / J. H. Jung, H. C. Im, J. H. Kim, T. W. Kim, K. D. Kwack, K. H. Yoo, M. D. Kim // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2004. – Vol. 45. – P. 622 – 625.

49. Yakimov, A. I. Electronic states in Ge/Si quantum dots with type-II band alignment initiated by space-charge spectroscopy / A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, A. A. Bloshkin, A. V. Nenashev, V. A. Volodin // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – № 11. – P. 115333.

50. Liu, N. Strain effects in Ge/Si and Si/Ge core/shell nanowires / N. Liu, N. Lu, Y. H. Yao, Y. R. Li, C. Z. Wang, K. M. Ho // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – № 32. – P. 15739 – 15742.

51. Hubbard, S. M. Effect of strain compensation on quantum dot enhanced GaAs solar cells / S. M. Hubbard, C. D. Cress, C. G. Bailey, R. P. Raffaele, S. G. Bailey, D. M. Wilt // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92. – P. 123512.
52. Oshima, R. Strain-compensated InAs/GaNAs quantum dots for use in high-efficiency solar cells / R. Oshima, A. Takata, Y. Okada // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93. – P. 083111.
53. Kechiantz, A. M. Band alignment and conversion efficiency in Si/Ge type-II quantum dot intermediate band solar cells / A. M. Kechiantz, L. M. Kocharyan, H. M. Kechiyants // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – № 40. – P. 405401.
54. Gill, S. P. An analytical model for the growth of quantum dots on ultrathin substrates / S. P. Gill // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98. – P. 161910.
55. Hu, W. Simulation study of type-II Ge/Si quantum dot for solar cell applications / W. Hu, M. M. Rahman, M. Y. Lee, Y. Li, S. Samukawa // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – P. 124509.
56. Yanga, X. Improved efficiency of InAs/GaAs quantum dots solar cells by Si-doping / X. Yanga, K. Wang, Y. Gao, H. Nib, X. Wang, T. Yanga // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – Vol. 113. – P. 144–147.
57. Liu, Z. Ge/Si quantum dots thin film solar cells / Z. Liu, T. Zhou, L. Li, Y. Zuo, C. He, C. Li, C. Xue, B. Cheng, Q. Wang // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103. – P. 082101.
58. Bimberg, D. Quantum dot heterostructures / D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov. – New York: John Wiley&Son, 1999. – 648 p.
59. Frank, F.C. One-dimensional dislocations I. Static theory / F. C. Frank, J. H. Van der Merwe // *Proceedings of Royal Society A*. – 1949. – Vol. 198. – P. 205–216.
60. Pashley, D. W. The basics of epitaxy, in growth and characterization of semiconductors / D. W. Pashley. – Bristol: Hilger Press, 1990. – 258 p.
61. Bimberg, D. Growth, spectroscopy and laser application of self-ordered III-V quantum dots / D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Lebedentsov // *Bulletin of the Materials Research Society*. – 1998. – Vol. 23. – P. 31–42.

62. Gill, S. P. An analytical model for the growth of quantum dots on ultrathin substrates / S. P. Gill // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98. – P. 161910.

63. Shchukin, V. A. Elastic interaction and self-relaxation energies of coherently strained conical islands / V. A. Shchukin, D. Bimberg, T. P. Munt, D. E. Jesson // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – P. 085416.

64. Comas, F. High field transport in strained Si/GeSi double heterostructure: A Fokker–Planck approach / F. Comas, N. Studart // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – P. 7880–7883.

65. Li, X. Thermodynamic theory of two-dimensional to three-dimensional growth transition / X. Li, Y. Cao, G. Yang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – P. 4768–4772.

66. Costantini, G. Pyramids and domes in the InAs/GaAs(001) and Ge/Si(001) systems / G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, P. Acosta-Diaz, G. Katsaros, R. Songmuang, O. G. Schmidt, H. V. Känel, K. Kern // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – Vol. 278. – № 1–4. – P. 38–45.

67. Bottomley, D. J. The physical origin of InAs quantum dots on GaAs(001) / D. J. Bottomley // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 72. – P. 783–787.

68. Tersoff, J. Shape transition in growth of strained islands: Spontaneous formation of quantum wires / J. Tersoff, R. M. Tromp // *Physical Review Letters*. – 1993. – Vol. 70. – P. 2782–2785.

69. Mo, Y. W. Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) / Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, M. G. Lagally // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol. 65. – P. 1020–1023.

70. Barabasi, A. L. Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth / A. L. Barabasi // *Applied Physics Letters*. – 1997. – Vol. 70. – P. 2565–2567.

71. Müller, P. Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulf–Kaisew theorem) / P. Müller, R. Kern // *Surface Science*. – 2000. – Vol. 457. – № 1–2. – P. 229–253.

72. Sasaki, A. Transition thickness of semiconductor heteroepitaxy / A. Sasaki, E. R. Weber, Z. Liliental-Weber, S. Ruvimov, J. Washburn, Y. Nabetani // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 367. – № 1–2. – P. 277–280.

73. Gray, L. J. Surface strains in epitaxial systems / L. J. Gray, M. F. Chisholm, T. Kaplan // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 66. – P. 1924–1928.

74. Santalla, S. N. Coherent growth of InAs/GaAs self-assembled quantum dots / S. N. Santalla, C. Kanyinda-Malu, R. M. De la Cruz // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2003. – Vol. 17. – P. 480–483.

75. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2007. Т. VII. Теория упругости. – 264 с.

76. Budiman, R.A. Relaxation model of coherent island formation in heteroepitaxial thin films / R. A. Budiman, H. E. Ruda // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – P. 4586–4589.

77. Santalla, S. N. Stranski – Krastanov growth mode in Ge/Si(001) self-assembled quantum dots / S. N. Santalla, C. Kanyinda-Malu, R. M. De la Cruz // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 253. – P. 190–197.

78. Steinfort, A. J. Strain in nanoscale germanium hut clusters on Si(001) studied by X-ray diffraction / A. J. Steinfort, P. M. Scholte, A. Ettema, F. Tuinstra, M. Nielsen, E. Landemark, D. M. Smilgies, R. Feidenhansl, G. Falkenberg, L. Seehofer, R. L. Johnson // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – P. 2009–2012.

79. Daruka, I. Shape Transition in Growth of Strained Islands / I. Daruka, J. Tersoff, A. L. Barabasi // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 82. – P. 2753–2757.

80. Costantini, G. Universal shapes of self-organized semiconductor quantum dots: Striking similarities between InAs/GaAs(001) and Ge/Si(001) / G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, R. Songmuang, O. Z. Schmidt, K. Kern // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – P. 5673–5675.

81. Tsao, J. Y. *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* / J. Y. Tsao. – San Diego: Academic Press, 1993. – 632 p.

82. Чеботарев, С. Н. Наноструктуры $A^{IV}B^{IV}$ и $A^{III}B^V$ для устройств оптоэлектроники / С. Н. Чеботарев, М. Л. Лунина, Д. Л. Алфимова. □ Ростов н/Д: изд-во ЮНЦ РАН, 2014. – 275 с.
83. Capper, P. Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials / P. Capper, M. Mauk. – Chichester: John Wiley&Sons, 2007. – 548 p.
84. Eason, R. Pulsed Laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials / R. Eason. – Hoboken: John Wiley&Sons, 2006. – 621 p.
85. George, P. Chemical vapor deposition / P. George. – Saabruken: VDM Verlag, 2008. – 294 p.
86. Stringfellow, G. Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice / G. Stringfellow. – San Diego: Academic Press, 1999. – 585 p.
87. Joyce, B. A. Analysis of re-flection high-energy electron-diffraction data from reconstructed semiconductor surfaces / B. A. Joyce, J. H. Neave, P. J. Dobson, P. K. Larsen // Physical Review B. – 1984. – Vol. 29. – P. 814–819.
88. Nikiforov, A. I. In situ RHEED control of self-organized Ge quantum dots / A. I. Nikiforov, V. A. Cherepanov, O. P. Pchelyakov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Yakimov // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 1. – P. 158–163.
89. Brandt, O. InAs quantum dots in a single-crystal GaAs matrix / O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, H. Lage, A. Heberle // Physical Review B. – 1991. – Vol. 44. – P. 8043–8048.
90. Леденцов, Н. Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Щукин, П. С. Копьев, Ж. И. Алферов, Д. Бимберг // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 4. – С. 385–410.
91. Brunner, J. Excitonic luminescence from locally grown SiGe wires and dots / J. Brunner, T. S. Rupp, H. Gossner, R. Ritter, I. Eisele, G. Abstreiter // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 64. – P. 994–997.
92. Пчеляков, О. П. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О. П. Пчеляков, Ю. Б. Болховитянов, А. В. Двуреченский, Л. В. Соколов, А. И. Никифоров,

А. И. Якимов, Б. Фойхтлендер // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – № 11. – С. 1281–1299.

93. Hartmann, A. Growth of SiGe quantum wires and dots on patterned Si substrates / A. Hartmann, L. Vescan, C. Dieker, H. Lüth // Journal Applied Physics. – 1995. – Vol. 77. – P. 1959–1962.

94. Adler, F. Optical transitions and carrier relaxation in self assembled InAs/GaAs quantum dots / F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H. Schweizer, M. H. Pilkuhn, B. Ohnesorge, A. Forchel // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 80. – P. 4019–4022.

95. Krier, A. Midinfrared photoluminescence of InAsSb quantum dots grown by liquid phase epitaxy / A. Krier, X. L. Huang, A. Hammiche // Applied Physics Letter. – 2000. – Vol. 77. – P. 3791–3795.

96. Hanke, M. Aspect ratio of liquid phase epitaxial SiGe/Si(001) islands as probed by high resolution x-ray diffraction / M. Hanke, M. Schmidbauer, D. Grigoriev, R. Köhler // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 96. – P. 1447–1450.

97. Sigmund, P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets / P. Sigmund // Physical Review. – 1969. – Vol. 184. – P. 383–416.

98. Matsunami, N. A semiempirical formula for the energy dependence of the sputtering yield / N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itakawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimuzu // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1981. – Vol. 57. – P. 15–21.

99. Lindhard, J. Stopping power of electron gas and equipartition rule / J. Lindhard, A. Winther // Matematisk-Fysiske Meddelelser Udgivet af Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. – 1964. – Vol. 34. – P. 3–23.

100. Seah, M. P. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields: II. For neon, argon and xenon ions / M. P. Seah // Nuclear Instruments. Methods B. – 1989. – Vol. 229. – P. 348–358.

101. Matsunami, N. Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids / N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Hikawa, N. Itoh, Y. Kazumata,

S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimuzu, H. Tawara // *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* – 2002. – Vol. 31. – P. 1–80.

102. Kelly, R. On the role of Gibbsian segregation in causing preferential sputtering / R. Kelly // *Surface and Interface Analysis.* – 1985. – Vol. 7. – P. 1–7.

103. Timilsina, R. Monte Carlo simulations of nanoscale focused neon ion beam sputtering / R. Timilsina, P. D. Rack // *Nanotechnology.* – 2013. – Vol. 24. – P. 32–38.

104. Malherbe, J. B. Argon bombardment-induced topography development on InP / J. B. Malherbe, N. G. Vanderberg // *Surface and Interface Analysis.* – 1991. – Vol. 22. – P. 538–542.

105. Anders, C. Effect of binding energy and mass in cluster-induced sputtering of van-der-Waals bonded systems / C. Anders, H. Urbassek // *Nuclear Instrument Methods B.* – 2005. – Vol. 228. – P. 84–91.

106. Betz, G. Energy and angular distributions of sputtered particles / G. Betz, K. Wien // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes.* – 1994. – Vol. 140. – P. 1–110.

107. Yamamura, Y. An empirical formula for angular dependence of sputtering yields / Y. Yamamura // *Radiation Effects.* – 1984. – Vol. 80. – P. 57–72.

108. McCracken, G. M. The behaviour of surfaces under ion bombardment / G. M. McCracken // *Reports on Progress in Physics.* – 1975. – Vol. 38. – P. 241–267.

109. Kalasinskia, R. D. Sputtering yield measurements at glancing incidence using a quartz crystal microbalance / R. D. Kolasinskia, J. E. Polk, D. Goebel, L. K. Johnson // *Journal of Vacuum Science & Technology A.* – 2007. – Vol. 25. – P. 236–245.

110. Mattox, D. M. *Handbook of physical vapor deposition processing* / D. M. Mattox. – Burlington: William Andrew Publishing, 2010. – 746 p.

111. Scott, H. G. Sputtering of gold by low energy inert gas ions // *Journal of Applied Physics.* – 1962. – Vol. 33. – P. 2011–2015.

112. Patterson, H. Experiments by Radioactive Tracer Methods on Sputtering by Rare-Gas Ions / H. Patterson, D. H. Tomlin // *Proceedings of the Royal Society A.* – 1962. – Vol. 265. – P. 474–488.

113. Ribeiro, E. Effects of ion bombardment on properties of d.c. sputtered superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings / E. Ribeiro, A. Malczyk, S. Carvalho, L. Rebouta, J. V. Fernandes, E. Alves, A. S. Miranda // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 151–152. – P. 515–520.

114. Ohira, F. Investigation of rf sputter-etched Si surface by spectroscopic ellipsometry / F. Ohira, M. Itakura // *Applied Physics Letters*. – 1980. – Vol. 37. – P. 398–400.

115. Baru, V. G. Optical properties of Si nanocrystals prepared by magnetron sputtering / V. G. Baru, A. P. Chernushich, V. A. Luzanov, G. V. Stepanov, L. Yu. Zakharov, K. P. O'Donnell, I. V. Bradley, N. N. Melnik // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 69. – P. 4148–4151.

116. Brown, I. G. Peristaltic ion source / I. G. Brown, A. Anders, S. Anders, M. R. Dickinson, R. A. MacGill // *Review of Scientific Instruments*. – 1996. – Vol. 67. – P. 956–962.

117. Vizir, A. Small plasma source for materials application / A. Vizir, E. M. Oks, M. C. Salvadori, F. S. Teixeira, I. G. Brown // *Review of Scientific Instruments*. – 2007. – Vol. 78. – P. 086103.

118. Wehner, G. K. Etching of germanium crystals by ion bombardment / G. K. Wehner // *Journal of Applied Physics*. – 1958. – Vol. 29. P. 217–221.

119. Wolsky, S. P. Investigation of the sputtering of silicon / S. P. Wolsky, E. J. Zdanuk // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Vol. 32. – P. 782–786.

120. Anderson, G. S. Atom ejection in low energy sputtering of single crystals of fcc metals and of Ge and Si / G. S. Anderson // *Journal of Applied Physics*. – 1962. – Vol. 33. – P. 2017–2025.

121. Sommerfeld, H. Sputtering of silicon and germanium by middle-energy heavy ions / H. Sommerfeld, E. S. Mashkova, V. A. Molchanov // *Physics Letters A*. – 1972. – Vol. 38. – P. 237–238.

122. Gerlach-Meyer, U. Ion-enhanced gas-surface chemistry: The influence of the mass of the incident ion / U. Gerlach-Meyer, J. W. Coburn, K. Kay // *Surface Science*. – 1981. – Vol. 103. – P. 177–188.

123. Zalm P. C. On the pole of physical sputtering in reactive ion beam etching / P. C. Zalm, L. J. Beckers, F. H. M. Sanders // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 1983. – Vol. 209–210. – P. 561–565.

124. Haff, P. K. On the sputtering of binary compounds / P. K. Haff, Z. E. Switkowski // *Applied Physics Letters*. – 1976. – Vol. 29. – P. 549–551.

125. Берт, Н. А. Излучения распыления фосфида, арсенида и антимонида галлия при бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 2–8 кэВ / Н. А. Берт, И. П. Сошников // *Физика твердого тела*. – 1993. – Т. 35. – № 4. – С. 2501–2508.

126. Soshnikov, I. P. Sputtering of III-V semiconductors under argon atom and ion bombardment / I. P. Soshnikov, Yu. A. Kudriavtsev, A. V. Lunev, N. A. Bert // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 1997. – Vol. 127–128. – P. 115–118.

127. Malherbe, J. B. Preferential sputtering of GaAs / J. B. Malherbe, W. O. Barnard, I. R. Strydom, C. W. Louw // *Surface and Interface Analysis*. – 1992. – Vol. 48. – P. 491–495.

128. Yamamura, Y. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence / Y. Yamamura, H. Tawara // *Atomic data and nuclear data tables*. – 1996. – Vol. 62. – P. 149–253.

129. Zalm, P. C. Energy dependence of the sputtering yield of silicon bombarded with neon, argon, krypton, and xenon ions / P. C. Zalm // *Journal of Applied Physics*. – 1983. – Vol. 54. – P. 2660–2666.

130. Уэстон Д. Техника сверхвысокого вакуума / Д. Уэстон. – М.: Мир, 1988. – 365 с.

131. Instruction manual for Dual Stage Rotary Vane Pump DS302. – Lexington, USA: Varian, 2009. – 71 p.
132. Operating instructions for Turbomolecular pumps with magnetic bearing TURBOVAC 340 M. – Köln: Leybold AG, 2005. – 30 p.
133. Operating manual for Thermovac Transmitter TTR 96S. – Köln: Leybold AG, 2004. – 4 p.
134. Operating manual for Vacuum Ionivac ITR 90. – Köln: Leybold AG, 2008. – 4 p.
135. Operating manual for gridded ion source KDC 40. – Fort Collins: Kaufman & Robinson, 2007. – 5 p.
136. Revised thermocouple reference tables for type S. – Stamford: Omega, 2011. – P. 209 – 211.
137. Farnsworth, H. E. Application of the ion bombardment cleaning method to titanium, germanium, silicon, and nickel as determined by low-energy electron diffraction / H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, R. M. Burger // *Journal of Applied Physics*. – 1958. – Vol. 29. – P. 1150–1161.
138. Bekkay, T. Surface reaction during the argon ion sputter cleaning of surface oxidized crystalline silicon / T. Bekkay, E. Sacher, A. Yelon // *Surface Science*. – 1989. – Vol. 217. – P. 377–381.
139. Bayliss, C. R. The nature of clean (100) surfaces of germanium / C. R. Bayliss, D. L. Kirk // *Thin Solid Films*. – 1976. – Vol. 38. – P. 183–192.
140. Rabinzohn, P. Cleaning of Si and GaAs crystal surfaces by ion bombardment in the 50–1500 eV range: influence of bombarding energy and sample temperature on damage and incorporation / P. Rabinzohn, G. Gautherin, B. Agius, C. Cohen // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1984. – Vol. 131. – P. 905–914.

141. Bean, J. C. Silicon molecular beam epitaxy: 1984-1986 / J. C. Bean // *Journal of Crystal Growth*. – 1987. – Vol. 81. – P. 411–420.
142. Itano, M. Particle removal from silicon wafer surface in wet cleaning process / M. Itano, F. W. Kern, M. Miyashita, T. Ohmi // *Semiconductor Manufacturing*. – 1993. – Vol. 6. – P. 258–267.
143. Pramatorova, L. D. Preparation of GaAs substrates for MBE / L. D. Pramatorova, E. B. Savova, G. M. Minchev, M. G. Mihailov // *Crystal Research and Technology*. – 1988. – Vol. 23. – P. 11–15.
144. Cho, A. Y. Surface structures and photoluminescence of molecular beam epitaxial films of GaAs / A. Y. Cho, I. Hayashi // *Solid-State Electronics*. – 1971. – Vol. 14. – P. 125–132.
145. Binning, G. Surface studies by scanning tunneling microscopy / G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel // *Physical Review Letters*. – 1982. – Vol. 49. – P. 57–61.
146. Bardeen, J. Tunnelling from a many-particle point of view / J. Bardeen // *Physical Review Letters*. – 1961. – Vol. 6. – P. 57–60.
147. Chen, C. J. Theory of scanning tunneling microscope / C. J. Chen // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1988. – Vol. 6. – P. 319–322.
148. Tersoff, J. Theory of the scanning tunneling microscope / J. Tersoff., D. R. Hamann // *Physical Review B*. – 1985. – Vol. 31. – P. 805–813.
149. Binnig, G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *Surface science*. – 1983. – Vol. 126. – P. 236–244.
150. Bottomley, D. J. Evidence for germanium phosphide dots on Ge(001) / D. J. Bottomley, M. Iwami, Y. Uehara, S. Ushioda // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1999. – Vol. 17. – P. 698–704.

151. Thibado, P. M. Evolution of GaSb epitaxy on GaAs(001)-c(4×4) / P. M. Thibado, B. R. Bennett, M. E. Twigg, M. E. Shanabrook, L. J. Whitman // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1996. – Vol. 14. – P. 885–890.
152. Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C. F. Quate // Physical Review Letters. – 1986. – Vol. 56. – P. 930–933.
153. Heuberger, M. Elastic deformations of tip and sample during atomic force microscope measurements / M. Heuberger, G. Dietler, L. Schlapbach // Journal of Vacuum Science and Technology B. – 1996. – Vol. 14. – P. 1250–1255.
154. Hertz, H. Über die Berührung fester elastischer Körper / H. Hertz // Journal für die Reine und Angewandte Mathematik. – 1881. – Vol. 92. – P. 156–171.
155. Sneddon, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile / I. N. Sneddon // International Journal of Engineering Science. – 1965. – Vol. 3. – P. 47–57.
156. Martin, Y. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale / Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61. – P. 4723–4730.
157. Fontaine, P. A critical look at surface force measurement using a commercial atomic force microscope in the noncontact mode / P. Fontaine, P. Guenoun, J. Daillant // Review of Scientific Instruments. – 1997. – Vol. 68. – P. 4145–4152.
158. Lehmana, S. Y. Investigation of the Shape of InGaAs/GaAs Quantum Dots / S. Y. Lehmana, A. Roshkoa, R. P. Mirina, J. E. Bonevicha // Materials Research Society. – 2002. – Vol. 737. – P. 40–46.

159. Lenq, Y. Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods / Y. Lenq. – New York: Wiley-VCH, 2013. – 392 p.

160. Von Ardenne, M. Improvements in electron microscopy / M. Von Ardenne // Patent GB №511204. – Convention date: 18.02.1937. – Accepted date: 15.08.1939.

161. Kotera, M. Theoretical evaluation of compositional contrast of scanning electron microscope images / M. Kotera, S. Yamaguchi, T. Fujiwara, H. Suga // Japanese Journal of Applied Physics. – 1992. – Vol. 31. – P. 4531–4537.

162. Asahina, S. High-resolution low-voltage scanning electron microscope study of nanostructured materials / S. Asahina, T. Togashi, O. Terasaki, S. Takami, T. Adschiri, M. Shibata, N. Erdman // Microscopy and analysis. – 2012. – Vol. 11. – P. 12–14.

163. Fritz, G. H. Improvements in electron microscopy / G. H. Fritz, M. Knoll, W. Schulze // Patent US №2131536A. – Convention date: 23.06.1934. – Accepted date: 27.09.1938.

164. Kashtiban, R. J. Study of InGaN/GaN quantum dot systems by TEM techniques and photoluminescence spectroscopy / R. J. Kashtiban, U. Bangert, B. Sherliker, M. P. Halsall, A. J. Harvey // Journal of Physics. – 2013. – Vol. 209. – P. 012038.

165. Minsky, M. Microscopy apparatus // Patent US № 3013467A. – Convention date: 07.11.1957. – Accepted date: 19.12.1961.

166. Cremer, C. Considerations on a laser-scanning-microscope with high resolution and depth of field / C. Cremer C., T. Cremer // Acta Microscopica. – 1978. – Vol. 81. – P. 31–44.

167. Briggs, D. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy / D. Briggs, J. T. Grant. – Chichester: IM publication, 2003. – 899 p.

168. Landsberg, G. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen / G. Landsberg, L. Mandelstam // Zeitschrift für Physik. – 1928. – Vol. 50. – P. 769–780.

169. Raman, C. V. Investigations of the Scattering of Light / C. V. Raman // Nature. – 1929. – Vol. 123. – P. 50.

170. Nemanich, R. J. Raman spectroscopy for semiconductor thin film analysis / R. J. Nemanich // *Materials Research Society*. – 1986. – Vol. 69. – P. 23–39.

171. Gouadec, G. Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials / G. Gouadec, P. Colomban // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 38. – P. 598–603.

172. Hamilton, D. Light scattering spectra of solids / D. Hamilton, A. L. McWhorter. – New York: Springer, 1969. – 542 p.

173. Govorov, A. O. Resonant light scattering induced by Coulomb interaction in semiconductor microstructures / A. O. Govorov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Vol. 9. – P. 4681–4691.

174. Володин, В. А. Определение из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света состава и деформаций в наноструктурах на основе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с учетом вклада гетерограницы / В. А. Володин, М. Д. Ефремов, А. И. Якимов, Г. Ю. Михалев, А. И. Никифоров, А. В. Двуреченский // *Физика и техника полупроводников*. – 2007. Т. 41. – Вып. 11. – С. 950 – 954.

175. Милехин, А. Г. Локализованные оптические фононы в сверхрешетках GaAs/AlAs, выращенных на поверхностях (311)А и (311)В / А. Г. Милехин, Ю. А. Пусеп, Ю. А. Яновский, В. В. Преображенский, Б. Р. Семягин // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 550 – 552.

176. Diebold, A. C. Handbook of Silicon semiconductor metrology / A. C. Diebold. – New York: CRC press, 2001. – 679 p.

177. Anand, S. Deep level transient spectroscopy of InP quantum dots / S. Anand, N. Carlsson, M. E. Pistol, L. Samuelson, W. Seifert // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 67. – P. 3016–3019.

178. Case, M. A. Photoluminescence: applications, types and efficacy / M. A. Case, B. C. Stout. New York: Nova Science Pub, 2012. – 275 p.

179. Urayama, J. Observation of phonon bottleneck in quantum dot electronic relaxation / J. Urayama, T. B. Norris, J. Singh, P. Bhattacharya // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 86. – P. 4930–4933.

180. Narvaez, G. A. Carrier relaxation mechanisms in self-assembled (In, Ga)As/GaAs quantum dots: Efficient p→s auger relaxation of electrons / G. A. Narvaez, G. Bester, A. Zunger // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – P. 075403.

181. Emery, K. Measurement of photovoltaic device current as a function of voltage, temperature, intensity and spectrum / K. Emery, C. Osterwald // *Solar Cells*. – 1987. – Vol. 21. – P. 313–327.

182. Андреев, В. М. Импульсный имитатор солнечного излучения / В. М. Андреев, Н. Ю. Давидюк, В. Р. Ларионов, В. Д. Румянцев, Д. А. Малевский, М. З. Шварц // Патент РФ №2388104. – Заявл. 30.12.2008. – Оpubл. 27.04.2010.

183. Rothmund, R. External quantum efficiency analysis of Si solar cells with II-VI nanocrystal luminescent down-shifting layers / R. Rothmund, S. Kreuzer, T. Umundum, G. Meinhardt, T. Fromherz, W. Jantsch // *Energy Procedia*. – 2011. – Vol. 11. – P. 83–87.

184. Власов, А. С. Концентраторные фотоэлектрические модули со спектральным расщеплением света с солнечными элементами на основе структур AlGaAs/GaAs/GaSb и GaInP/InGaAs(P) / А. С. Власов, В. П. Хвостиков, Л. Б. Карлина, С. В. Сорокина, Н. С. Потапович, М. З. Шварц, Н. Х. Тимошина, В. М. Лантратов, С. А. Минтаиров, Н. А. Калюжный, Е. П. Марухина, В. М. Андреев // *Журнал технической физики*. – 2013. – Т. 83. – Вып. 7. – С. 106–110.

185. Bukharaev, A. A. Three-dimensional probe and surface reconstruction for atomic force microscope using deconvolution algorithm / A. A. Bukharaev, N. V. Berdunov, D. V. Ovchinnikov, K. M. Salikhov // *Scanning Microscopy*. – 1998. – Vol. 12. – P. 225–232.

186. Marczewski, A. Modeling and Analysis of Experimental Atomic Force Microscope Images / Marczewski A., Higashitani K. // *Computers Chemical*. – 1997. – Vol. 21. – P. 129–142.

187. Лунин, Л. С. Взаимосвязь размеров квантовых точек в InAs-QD/GaAs со спектром фотолюминесценции / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко,

С. А. Дудников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 1. – С. 40 – 44.

188. Чеботарев, С. Н. Одномерная деконволюция АСМ-профиля полупроводниковых квантовых точек / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, С. А. Дудников // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2011618323 от 21.10.2011.

189. Fennimore, A. M. Rotational actuators based on carbon nanotubes / A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W. Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, A. Zettl // Nature. – 2003. – Vol. 424. – P. 01821.

190. Bower, C. On-chip vacuum microtriode using carbon nanotube field emitters / C. Bower, W. Zhu, D. Shalom, D. Lopez, L. H. Chen, P. L. Gammel, S. Jin // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 80. – P. 3820–3823.

191. Чеботарев, С. Н. Способ изготовления СЗМ-наносенсоров методом электронной стимуляции / С. Н. Чеботарев, В. А. Ирха // Патент РФ №2402022 от 20.10.2011.

192. Utke, I. Electron beam induced deposition of metallic tips and wires for microelectronics applications / I. Utke, B. Dwir, K. Leifer, F. Cicoira, P. Doppelt, P. Hoffmann, E. Kapon // Microelectronic Engineering. – 2000. – Vol. 53. – P. 261–264.

193. Blauner, P. FIB of submicron gold structures / P. Blauner, J. Ro // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1989. – Vol. 7. – P. 609–611.

194. Koops, H. Characterization and application of materials grown by EBID / H. Koops, J. Kretz, M. Rudolph, M. Weber, G. Dahm, K. Lee // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1995. – Vol. 13. – P. 2400–2403.

195. Stewart, D. Focused ion beam induced deposition of tungsten on vertical sidewalls / D. Stewart, J. Morgan // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1991. – Vol. 9. – P. 5–10.

196. Лозовский, В. Н. Скорость электронно-стимулированного осаждения углеродных квазиодномерных наноструктур / В. Н. Лозовский, С. Н. Чеботарев,

В. А. Ирха // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2011. – № 4. – С. 131–135.

197. Ирха, В. А. Кинетика электронно-стимулированного роста аморфных углеродных нановискеров и их геометрические особенности / В. А. Ирха, В. Н. Лозовский, С. Н. Чеботарев // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов», 22-24 сент. 2010 г., Санкт-Петербург, Россия. – СПб.: Изд-во СПбПУ. – 2010. – С. – 219 – 220.

198. Ирха, В. А. Физическая и математическая модели кинетики роста углеродных нановискеров при воздействии пучка высокоэнергетичных электронов / В. А. Ирха, В. Н. Лозовский, С. Н. Чеботарев // Материалы межд. семинара «Физико-математическое моделирование систем», 26-27 нояб. 2010 г., Воронеж, Россия. – Воронеж: Изд-во ВГТУ. – 2010. – С. 119 – 126.

199. Лозовский, В. Н. Методика получения нанометок и их применение для позиционирования в сканирующей электронной микроскопии / В. Н. Лозовский, В. А. Ирха, С. Н. Чеботарев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – С. 33–36.

200. Лозовский, В. Н. Получение и использование позиционных меток в сканирующей зондовой микроскопии / В. Н. Лозовский, С. Н. Чеботарев, В. А. Ирха, Г. В. Валов // Письма в журнал технической физики. – 2010. – Т. 36. – Вып. 16. – С. 12–17.

201. Comas, J. Sputtering yields of several semiconducting compounds under argon ion bombardment / J. Comas, B. Cooper // Journal of Applied Physics. – 1966. – Vol. 37. – P. 2820–2823.

202. Fröhlich, O. Angular dependence of the self-ion-sputtering yield of silicon at 30 keV / O. Fröhlich, H. Baumann, K. Bethge // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1990. – Vol. 50. – P. 436–438.

203. Chini, T. K. The angular dependence of sputtering yields of Ge and Ag / T. K. Chini, S. R. Bhattacharyya, D. Ghose, D. Basu // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1992. – Vol. 72. – P. 355–358.

204. Anderson, G. S. Atom ejection patterns in single-crystal sputtering / G. S. Anderson, G. K. Wehner // *Journal of Applied Physics*. – 1960. – Vol. 31. – P. 2305–2314.
205. Берт, Н. А. Эффект структурного дальнего действия в арсенде галлия при ионной бомбардировке / Н. А. Берт, И. П. Сошников, М. Г. Степанова // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 438–440.
206. Anderson, G. S. Atom Ejection studies for sputtering of semiconductors / G. S. Anderson // *Journal of Applied Physics*. – 1966. – Vol. 37. – P. 3455–3458.
207. Anderson, G. S. Temperature dependence of ejection patterns in Ge, Si, InSb and InAs sputtering / G. S. Anderson, G. K. Wehner // *Surface Science*. – 1964. – Vol. 2. – P. 367–375.
208. Okutani, T. Investigation on surface compositions of Cu – Ni alloy under Ar⁺ ion bombardment by ISS and in situ AES measurements / T. Okutani, M. Shikata, R. Shimizu // *Surface Science*. – 1980. – Vol. 99. – P. 410–418.
209. Kang, H. J. ISS measurement of surface composition of Au – Cu alloys by simultaneous ion bombardments with Ar⁺ and He⁺ ions / H. J. Kang, R. Shimizu, T. Okutani // *Surface Science*. – 1982. – Vol. 116. – P. 173–178.
210. McGuire, G. E. Effects of ion sputtering on semiconductor surfaces / G. E. McGuire // *Surface Science*. – 1978. – Vol. 76. – P. 130–147.
211. Ichimura, S. Backscattering correction for quantitative Auger analysis: II. Verifications of the backscattering factors through quantification by AES / S. Ichimura, R. Shimizu, T. Ikuta // *Surface Science*. – 1982. – Vol. 115. – P. 259–269.
212. Metropolis, N. The Monte Carlo Method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – Vol. 44. – № 247. – P. 335–341.
213. Лозовский, В. Н. Моделирование массопереноса примесей при зонной сублимационной перекристаллизации в цилиндрической ростовой зоне /

В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, С. Н. Чеботарев // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2006. – №3. – С. 60–63.

214. Лозовский, В. Н. Осаждение тугоплавких металлов на рельефные подложки методом зонной сублимационной перекристаллизации / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, С. Н. Чеботарев, В. А. Ирха // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2007. – № 4. – С. 68–70.

215. Лозовский, В. Н. Исследование краевого температурного эффекта при зонной сублимационной перекристаллизации / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, С. Н. Чеботарев // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2007. – № 5. – С. 52–56.

216. Лунин, Л. С. Ионно-лучевое осаждение фотоактивных нанослоев кремниевых солнечных элементов / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Л. Н. Болобанова // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 517–522.

217. Лозовский, В. Н. Моделирование массопереноса в процессе зонной сублимационной перекристаллизации / В. Н. Лозовский, Г. В. Валов, С. В. Лозовский, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2011616518 от 19.08.2011.

218. Bhattacharyya, R. Indigenous Ion Sources for Material Processing / R. Bhattacharyya // Defence Science Journal. – 2009. – Vol. 59. – № 4. – P. 377–394.

219. Vashista, M. Correlation between full width at half maximum (FWHM) of XRD peak with residual stress on ground surfaces / M. Vashista, S. Paul // Philosophical Magazine. – 2012. – Vol. 92 – №. 33. – P. 4194–4204.

220. Riley, K. F. Mathematical Methods for Physics and Engineering / K. F. Riley, M. P. Hobson, S. J. Bence. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 1363 p.

221. Brault, P. Condensation coefficients in plasma sputtering deposition / P. Brault, A. L. Thomann, J. P. Rozenbaum // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. – Vol. 40. – № 7. – P. 2121–2124.

222. Лунин, Л. С. Моделирование массопереноса однокомпонентных полупроводниковых материалов в процессе ионно-лучевого осаждения /

Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Л. Н. Болобанова // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2011614787 от 19.08.2011.

223. Лунин, Л. С. Структура нанокластеров Ge на Si(001) при ионно-лучевой кристаллизации / Л.С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А.С. Пащенко // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 457 – 461.

224. Лунин, Л. С. Исследование фоточувствительных гетероструктур InAs/GaAs с квантовыми точками, выращенных методом ионно-лучевого осаждения / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев, Д. Л. Алфимова, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 6. – С. 58 – 62.

225. Лунин, Л. С. Формирование квантовых точек InAs на подложках GaAs методом ионно-лучевого осаждения / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев, Д. Л. Алфимова, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Вестник Южного научного центра РАН. – 2010. – Т. 6. – № 4. – С. 46 – 49.

226. Лунин, Л. С. Методы получения оптоэлектронных наноструктур / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Материалы межд. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», 22-27 апр. 2012 г., Ставрополь, Россия. – Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ. – 2012. – С.14-26.

227. Miura, M. Formation process and ordering of self-assembled Ge islands / M. Miura, J. M. Hartmann, J. Zhang, B. Joyce, Y. Shirakia // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 369. № 1–2. – P. 104–107.

228. Лунин, Л. С. Получение методом ионно-лучевого осаждения структур GaAs с квантовыми точками InAs для фотоэлектрических преобразователей III поколения / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Материалы X межд. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», 17-22 окт. 2010 г., Ставрополь, Россия. – Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ. – 2010. – С. 153 – 155.

229. Лунин, Л. С. Моделирование зарождения германиевых квантовых точек на кремнии при градиентной ионно-лучевой кристаллизации / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Л. Н. Болобанова, С. А. Дудников // Материалы XI межд. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии»,

22-27 апр. 2012 г., Ставрополь, Россия. – Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ. – 2012. – С. 139 – 141.

230. Cuerno, R Dynamic scaling of ion-sputtered surfaces / R. Cuerno, A. L. Varabasi // *Physical Review Letters*. – 1995. – Vol. 74. – № 23. – P. 4746–4749.

231. Лунин, Л. С. Эволюция наноструктур германия на кремнии при ионно-лучевой кристаллизации / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Труды межд. науч. конф. «Новые технологии в материаловедении, информационных системах, электронике, энергетике, экономике, экологии», 14-17 мая 2012 г., Кременчуг, Украина. – Кременчуг: Изд-во КУЭИТУ. 2012. – С. 20 – 22.

232. Чеботарев, С. Н. Особенности формирования многослойных наноструктур Ge/Si при ионно-лучевой кристаллизации / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Л. С. Лунин // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – Вып. 16. – С. 30 – 37.

233. Лунин, Л. С. Ионно-лучевая кристаллизация нанокластеров Ge на Si(001) / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Вестник Южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8. – № 2. – С. 9 – 12.

234. Лунин, Л.С. Ионно-лучевая кристаллизация наногетероструктур Ge-QD/Si для фотопреобразователей / Лунин Л.С., Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунина М.Л. // Материалы I межд. форума «Возобновляемая энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности», 22-23 окт. 2013 г., Москва, Россия. – Москва: ОИВТ РАН. – 2013. – С. 261 – 265.

235. Чеботарев, С. Н. Ионно-стимулированное формирование нанокластеров Ge/Si / С. Н. Чеботарев // Материалы III межд. симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов», 2 – 6 сент. 2014 г., п. Лоо. – Ростов-на-Дону: Изд-во МАРТ. – 2014. – Т. 1. – С. 332 – 335.

236. Пащенко, А. С. Перенос носителей заряда в многослойных гетероструктурах арсенида галлия и индия с квантовыми точками, полученных ионно-лучевой кристаллизацией / А. С. Пащенко, С. Н. Чеботарев, Л. С. Лунин // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 3. – С. 243 – 247.

237. Лунин, Л. С. Фотолюминесценция гетероструктур $i\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/n\text{-GaAs}$ со стохастическим массивом квантовых точек InAs / Л. С. Лунин, И. А. Сысоев, Д. Л. Алфимова, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 907 – 910.

238. Варавка, В. Н. Получение фотоактивных структур $\text{Si}(n+)/\text{Si}(p)/\text{Si}(p+)$ методом ионно-лучевой кристаллизации / В. Н. Варавка, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, В. А. Ирха // Вестник Донского государственного технического университета. – 2013. – Т. 74. – № 5/6. – С. 77 – 83.

239. Лозовский, В. Н. Способ выращивания слоев оксида цинка / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский, Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, Ирха В.А., Пащенко А.С., Валов Г.В., Яковлев В.А. // Патент РФ №2384914. – Заявл. 08.10.2008. – Оpubл. 20.03.2010. – Бюл. №8.

240. Yakimov, A. I. Hopping conduction and field effect in Si modulation-doped structures with embedded Ge quantum dots / A. I. Yakimov, C. J. Adkins, R. Boucher, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, O. P. Pchelyakov // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – № 19. – P. 12598–12603.

241. Brunkov, P. N. Photocurrent and capacitance spectroscopy of Schottky barrier structures incorporating InAs/GaAs quantum dots / P. N. Brunkov, A. Patane, A. Levin, L. Eaves, P. C. Main, Yu. G. Musikhin, B. V. Volovik, A. E. Zhukov, V. M. Ustinov, S. G. Konnikov // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65. № 8. – P. 085326.

242. Чеботарев, С. Н. Ионно-лучевая кристаллизация нанокластеров Ge/Si / С. Н. Чеботарев // Материалы межд. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)», 2-6 сент. 2013 г., п. Лоо, Россия. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. – 2013. – Вып. 2. – Т. 2. – С. 269 – 272.

243. Чеботарев, С. Н. Особенности ионно-лучевой кристаллизации наногетероструктур InAs-QD/GaAs для фотопреобразователей с промежуточной энергетической подзоной / С. Н. Чеботарев, Л. С. Лунин, А. С. Пащенко, В. А. Ирха, М. Л. Лунина // Материалы II межд. форума «Возобновляемая

энергетика: пути повышения энергетической и экономической эффективности», 10-11 нояб. 2014 г., Москва, Россия. – Москва: ОИВТ РАН. – 2014. – С. 440 – 444.

244. Kallel, H. Photoluminescence enhancement of silicon nanocrystals placed in the near field of a silicon nanowire / H. Kallel, A. Arbouet, M. Carrada, G. B. Assayag, A. Chehaidar, P. Periwal, T. Baron, P. Normand, V. Paillard // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88. – № 8. – P. 081302.

245. Baranov, A. V. Analysis of strain and intermixing in single-layer Ge/Si quantum dots using polarized Raman spectroscopy / A. V. Baranov, A. V. Fedorov, T. S. Perova, R. A. Moore, V. Yam, D. Bouchier, V. Le Thanh, K. Berwick // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73. – № 7. – P. 075322.

246. Чеботарев, С. Н. Ионно-лучевая кристаллизация нанокластеров Ge/Si / С. Н. Чеботарев // *Материалы межд. симп. «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (анализ современного состояния и перспективы развития)»*, 2-6 сент. 2013 г., п. Лоо, Россия. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. – 2013. – Вып. 2. – Т. 2. – С. 269 – 272.

247. Aslan, B. Electronic Raman scattering from holes in InAs/GaAs self-assembled quantum dots / B. Aslan, D. J. Lockwood, Z. R. Wasilewski, H. C. Liu // *Electronics Letters*. – 2007. – Vol. 43. – № 21. – P. 1162–1164.

248. Luque, A. Operation of the intermediate band solar cell under non-ideal space charge region conditions and half filling of the intermediate band / A. Luque, A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Canovas // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 99. – P. 094503.

249. Pettersson, L. A. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films / L. A. Pettersson, L. S. Roman // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86. – P. 487–496.

250. Marti, A. Quasi-drift diffusion model for the quantum dot intermediate band solar cell / A. Marti, L. Cuadra, A. Luque // *IEEE Electronical Devices*. – 2002. – Vol. 49. – № 9. – P. 1632–1639.

251. Luque, A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels / A. Luque, A. Marti // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 78. – P. 5014–5017.

252. Чеботарев, С. Н. Моделирование вольтамперных и спектральных характеристик солнечных элементов InAs-QD/GaAs / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, В. А. Ирха, С. А. Дудников // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 10. – С. 28–32.

253. Чеботарев, С. Н. Моделирование кремниевых тонкопленочных трехкаскадных солнечных элементов α -Si:H/ μ s-Si:O/ μ s-Si:H / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Л. С. Лунин, В. А. Ирха // Вестник Южного научного центра РАН. – 2013. – Т. 9. – № 4. – С. 18 – 25.

254. Чеботарев, С. Н. Моделирование функциональных характеристик высоковольтных интегральных трехпереходных солнечных элементов на основе поликристаллического и аморфного кремния / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Э. Е. Блохин, В. А. Ирха // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2013615008 от 27.05.2013.

255. Лунин, Л. С. Диффузионно-дрейфовая модель расчета энергетических зонных диаграмм электронно-дырочных переходов / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, С. А. Дудников // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2012660218 от 14.11.2012.

256. Лунин, Л. С. Моделирование нагрузочных вольт-амперных и ватт-вольтных характеристик фотоэлектрических преобразователей / Л. С. Лунин, С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, Э. Е. Блохин, С. А. Дудников // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2012614375 от 16.05.2012.

257. Marti, A. Design constraints of the quantum-dot intermediate band solar cell / A. Marti, L. Cuadra, A. Luque // Physica E. – 2010. – Vol. 14. – P. 150–157.

258. Чеботарев, С. Н. Моделирование вольтамперных характеристик мультикаскадных солнечных элементов на основе квантоворазмерных гетероструктур / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, В. А. Ирха // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2013618954 от 24.09.2013.

259. Чеботарев, С. Н. Моделирование зависимостей функциональных характеристик кремниевых солнечных элементов, полученных методом ионно-лучевого осаждения от толщины и уровня легирования фронтального слоя /

С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, М. Л. Лунина // Вестник Южного научного центра РАН. – 2011. – Т. 7. – № 4. – С. 25–30.

260. Okada, Y. Characteristics of InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell / Y. Okada, R. Oshima, A. Takata // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106. – P. 024306.

261. Bailey C.G. Evaluation of strain balancing layer thickness for InAs/GaAs quantum dot arrays using high resolution X-ray diffraction and photoluminescence/ C. G. Bailey, S. M. Hubbard, D. V. Forbes, R. P. Raffaele // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95. – P. 203110.

262. Alguno, A. Enhanced quantum efficiency of solar cells with self-assembled Ge dots stacked in multilayer structure / A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sasaki // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83. – № 6. – P. 1258–1260.

263. Luque, A. Some advantages of intermediate band solar cells based on type II quantum dots / A. Luque, P. G. Linares, A. Mellor, V. M. Andreev, A. Mart // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103. – P. 123901.

264. Чеботарев, С. Н. Исследование фототока в солнечных элементах на гетероструктурах с массивом квантовых точек / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2013. – № 2. – С. 97 – 99.

265. Чеботарев, С. Н. Ионно-лучевая кристаллизация мультикаскадных фотогетероструктур с квантовыми точками InAs-QD/GaAs / С. Н. Чеботарев, А. С. Пащенко, В. А. Ирха, С. А. Дудников // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 6. – С. 65 – 70.