

Analysis of Structure, Composition and Growth of Semiconductor Nanowires by Transmission Electron Microscopy

Martin Ek

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

2013



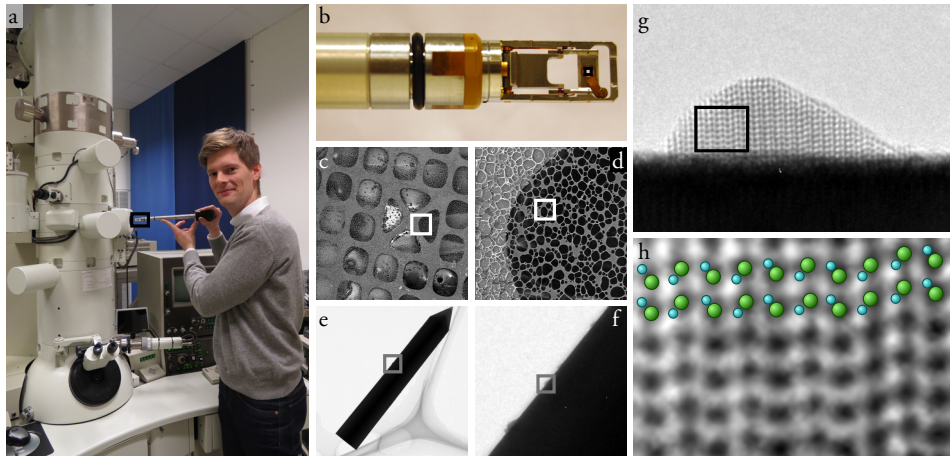
LUND
UNIVERSITY

Polymer & Materials Chemistry
Centre for Analysis and Synthesis
Sweden

Populärvetenskaplig sammanfattning

För att utveckla och förbättra material krävs det ständigt ökade möjligheter att styra deras uppbyggnad på allt mindre skalor. Inom några områden har utvecklingen gått så långt att materialen behöver designas på nanometerskalan. En nanometer är en miljondels millimeter och rymmer knappt tio atomer. Det tydligaste exemplet på tillämpningar där design på nanometernivå är avgörande är antagligen halvledarkomponenter. Redan i mitten av 2000-talet kunde till exempel transistorer, de grundläggande komponenterna i en processor, tillverkas med beståndsdelar mindre än hundra nanometer. I dagsläget är kisel det mest använda halvledarmaterialet, till stor del på grund av att det är relativt billigt och enkelt att bearbeta. Att bara använda ett material är dock en begränsning och därför bedrivs mycket forskning på hur man kan komplettera kisel med andra halvledarmaterial. I takt med att halvledarkomponenterna blir mindre och mer komplicerade krävs allt mer detaljerade kunskaper om hur de är uppbyggda på allt mindre skala. Elektronmikroskopi är ett mycket viktigt verktyg för detta ändamålet, men måste ständigt utvecklas för nå upp till de ökande kraven. Den här avhandlingen handlar om hur nya metoder för karakterisering med hjälp av elektronmikroskopi kan appliceras på halvledarmaterial.

I elektronmikroskop belyses provet med elektroner istället för ljus (fotoner). Precis som fotoner har elektroner en våglängd och de kan fokuseras med hjälp av linser. I elektronmikroskop används dock magnetfält istället för glaslinser. Ett mikroskops upplösning bestäms i första hand av kvalitén på linserna, men den fundamentala begränsningen för upplösningen ligger i våglängden på belysningen. Mikroskop som använder synligt ljus, vilket motsvarar en våglängd på ca 500 nm, kan därmed inte särskilja föremål som är närmre varandra än ett par hundra nanometer. För att urskilja atomerna i ett prov krävs det ljuskällor med en våglängd på mindre än en nanometer. För fotoner med så pass kort våglängd går det inte att tillverka tillräckligt bra linser. De magnetiska linserna i ett elektronmikroskop kan däremot även fokusera elektroner med mycket korta våglängder. Figur 1 illustrerar en resa ner till atomnivå med hjälp av elektronmikroskop.



Figur 1: Från mikroskop ner till atomerna. Längderna som anges är avståndet kant till kant på bilden (1 mm = 1 000 μm = 1 000 000 nm). (a) Foto på det högupplösande transmissionselektronmikroskopet i Lund. (b) Spetsen på provhållaren, ca 6 cm. (c–d) Bilder tagna med svepelektronmikroskop på det finmaskiga kopparnätet och kolfilmen som provet ligger på, ca 300 μm respektive 40 μm . (e–f) Översiktsbilder tagna med transmissionselektronmikroskopet som visar en avlång galliumnitridkristall med små indiumnitridkristaller på sidan, ca 2 μm respektive 200 nm. (g) Högupplöst transmissionselektronmikroskopibild på en indiumnitridkristall, ca 10 nm. (h) Detalj på ca 3 nm ur bilden i (g) som visar hur mönstret i bilden är kopplad till atomernas position i kristallen.

Utgångspunkten är ett foto på författaren i färd med att föra in ett prov i det högupplösande transmissionselektronmikroskopet på kemicontrum i Lund (a). Den övre delen av provhållaren är markerad med en ruta och visas i högre förstoring i nästa bildruta (b). Längst fram på provhållaren finns en öppning på 3 mm där ett finmaskigt kopparnät täckt med en mycket tunn kolfilm placeras, en så kallad gridd. Bild c är tagen med ett svepelektronmikroskop och visar mitten på kopparnätet där ett flertal hål syns som vart och ett är ungefär en tjugondels millimeter brett.

Zoomar vi in ytterligare på kanten på ett av hålen syns kolfilmen, som i sig också har mängder av oregelbundna hål, mycket tydligare (d). I en översiktsbild tagen med ett transmissionselektronmikroskop (e) får vi se den första skymten av själva provet: en förhållandevis stor och tjock kristall av galliumnitrid (GaN) som är ungefär en femhundredels millimeter lång. I bakgrunden syns kanten av ett hål i kolfilmen svagt. På sidorna på GaN-kristallen sitter ännu mindre kristaller av indiumnitrid (InN), som var och en är ungefär tio nanometer stora (f). I ännu högre förstoring av en sådan InN-kristall kan vi se att den inte är helt jämn, utan har en inre struktur (g). I den sista bilden (h) visas endast en liten del av InN kristallen som ser ut att bestå av en mängd svarta prickar på en ljus bakgrund: detta är kolumner av atomer. I övre delen av bilden

finns en modell över hur atomerna sitter i GaN-kristallen som förtydligar kopplingen mellan atomernas position i provet och de svarta prickarna i bilden. Avstånden mellan atomkolumnerna i bilden är mindre än en tredjedels nanometer och har blivit förstörade ungefär 15 miljoner gånger i den tryckta bilden jämfört med deras verkliga storlek.

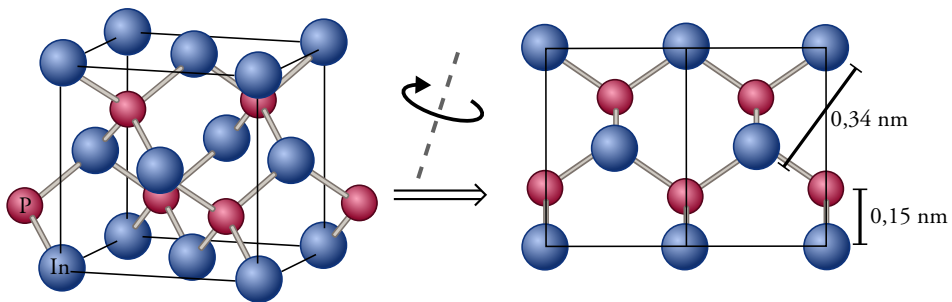
I figur 1 förekommer två olika elektronmikroskopitekniker: svepelektronmikroskopi (SEM) och transmissionselektronmikroskopi (TEM). En kort förklaring av hur de fungerar ges nedan.

Svepelektronmikroskop använder sig av elektroner med förhållandevis lång våglängd och låg energi som fokuseras till en nanometerstor stråle på provet. Elektronerna från belysningen slår loss nya elektroner från provets yta som kan detekteras. Antalet elektroner som når detektorn utgör den signal som skapar bilderna och beror på hur många elektroner som slås loss från ytan, och hur ytan är riktad i förhållande till detektorn. I SEM byggs bilden upp punkt för punkt genom att strålen förflyttas (sveps) över provet.

Transmissionselektronmikroskop använder elektroner med mycket hög energi som skjuts igenom provet. Det är inte ovanligt att elektronerna i belysningen accelereras till upp mot 80 % av ljusets hastighet, men trots det krävs det mycket tunna prov för att elektronerna ska kunna ta sig igenom. Istället för att fokusera elektronerna till en punkt på provet som i SEM används istället en bred stråle. Efter provet bildas en skuggbild som projiceras på ett material som omvandlar elektronerna till synligt ljus. I TEM är det viktigt att tänka på att bilden visar en tvådimensionell projektion av provets tredimensionella struktur.

Galliumnitrid och indiumnitrid som visades i figur 1 är exempel på III-V halvledare. III-V halvledare är föreningar av grundämnen från grupp tre, framförallt gallium (Ga) eller indium (In), och grupp fem som utgörs av kväve (N), fosfor (P), arsenik (As) och antimon (Sb). Anledningen till att undersöka III-V halvledarna är att de har egenskaper som skulle kunna komplettera kisel (Si) i många tillämpningar. Ofta har de till exempel en bättre ledningsförmåga och är bättre på att ta upp och avge ljus än kisel. Kristallstrukturerna för dessa föreningarna är mycket snarlika varandra och skiljer sig i stort bara i avståndet mellan atomerna. I figur 2 illustreras kristallstrukturen för indiumfosfid (InP). Figur 2 försöker även illustrera att den tvådimensionella projektionen av kristallstrukturen blir enklare om man vrider kristallen i en viss riktning. Detta är inte bara användbart för att göra illustrationer, utan det är faktiskt det man gör med de verkliga kristallerna inne i transmissionselektronmikroskopet.

På Lunds universitet bedrivs mycket forskning på att framställa III-V halvledare i form av nanotrådar. Nanotrådar är små avlånga kristaller med en diameter på ett tiotal nanometer och en längd på ett hundratal till ett tusental nanometer. Att framställa III-V halvledarna i just den här formen ger många fördelar utöver de bra egenskaper som själva materialen har. Till exempel blir det lättare att styra materialens ledningsförmåga med yttre påverkan från till exempel elektriska fält på grund av att nanotrådarnas är så pass tunna. Det går dessutom att kombinera olika material som i vanliga fall skulle få defekter på grund av att deras kristallstrukturer inte passar ihop helt perfekt. Just

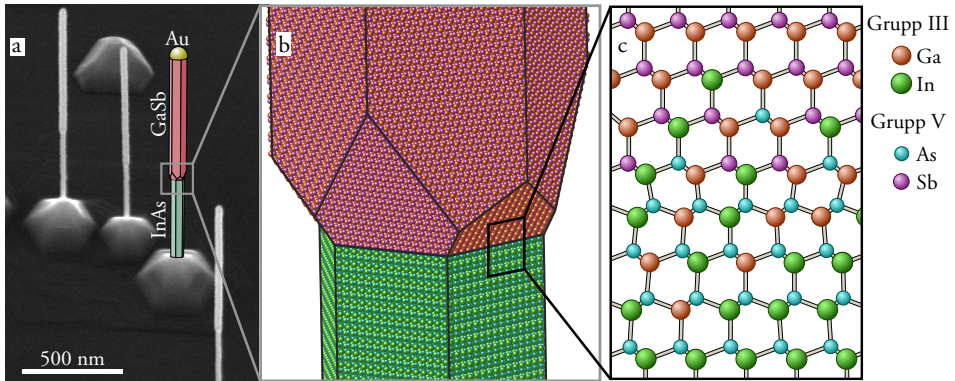


Figur 2: 3D model av kristallstrukturen för indiumfosfid (InP). Genom att rotera den tredimensionella modellen på ett lämpligt sätt hamnar atomerna i prydliga kolumner som ger en enklare tvådimensionell projektion. Detta är inte endast användbart för att göra illustrationer, utan är faktiskt det man gör med de verkliga kristallerna inne i mikroskopet. Två avstånd mellan atomkolumnerna anges i bilden och visar att mikroskopet behöver ha en upplösning på någon tiondels nanometer för att kunna avbilda kristallen.

denna egenskap skulle kunna göra det möjligt att kombinera III-V halvledarna med kisel. Basen i en framtida halvledarkomponent skulle då kunna utgöras av en kiselplatta som innehåller de grundläggande delarna medan de mest krävande processerna sker i nanotrådar av III-V halvledare som står på ytan. Eftersom kisel är så pass mycket billigare och mer etablerad än III-V halvledarna är detta nästan ett krav för att III-V halvledarna ska kunna komma till användning i en större omfattning.

Rent praktiskt så tillverkas nanotrådarna genom att små metallpartiklar placeras på en platta (substrat) av ett halvledarmaterial, till exempel kisel eller en III-V halvledare. Sedan tillförs i gasfas beståndsdelarna till materialet man vill tillverka som fastnar på substratet och bildar ett nytt kristallint lager. Vid vissa betingelser bildas de nya lagren endast under metallpartiklarna som på så sätt bestämmer var och hur breda kristallerna som bildas blir. Efterhand som nya lager kristalliserar under metallpartiklarna lyfts de upp från ytan och nanotrådar växer på så sätt fram. I och med att kristallerna växer fram lager på lager på det här sättet kan de få andra strukturer än vad som vanligtvis är möjligt. Genom att ändra sammansättningen på gasen kan man även skapa övergångar mellan olika material i nanotrådarna. Detta är viktigt för många tillämpningar men innebär också en risk att material från en växtomgång dröjer sig kvar och förorenar de material man växer efteråt.

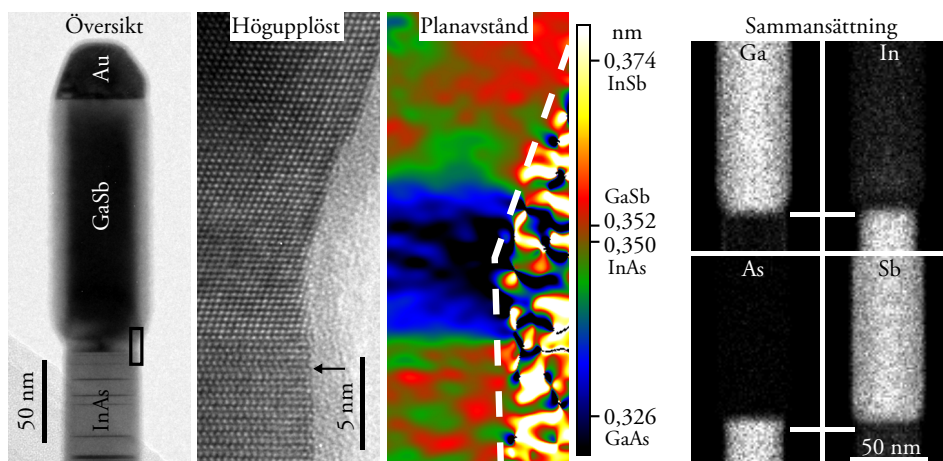
Som illustration över hur komplicerade nanotrådarna kan bli, och hur många olika aspekter det finns som behöver analyseras, visas en nanotråd bestående av indiumarsenid (InAs) och galliumantimonid (GaSb) i figur 3. Just den här kombinationen av material har rätt egenskaper för att bli transistorer som förbrukar mycket lite energi. För att detta ska lyckas krävs det dock att övergången mellan de två materialen sker på ett kontrollerbart sätt. I figur 3a visas en översiktsbild tagen med SEM. En av nanotrådarna har



Figur 3: (a) Översiktsbild tagen med SEM på InAs-GaSb nanotrådar. En av nanotrådarna har ersatts med en 3D modell som visar var de två materialen finns och som dessutom visar den guldnanopartikel som användes för att växa fram nanotråden. (b) Mer detaljerad 3D modell över övergången från InAs till GaSb. (c) Struktur och sammansättning på atomlagren kring övergången. Lägg märke till att struktur, avstånd mellan atomerna och sammansättning ändras samtidigt.

ersatts med en 3D modell som också visas i högre förstoring i figur 3b. För att göra själva övergången ännu tydligare har nanotråden vridits och förstörats till 3c som bara visar åtta lager av atomer precis kring övergången. Om vi först fokuserar på kristallstrukturen, det vill säga atomernas positioner i förhållande till varandra, kan vi se att atomerna är ordnade på olika sätt i den övre och den undre halvan. Detta är exempel på två olika kristallstrukturer där den övre strukturtypen kallas zinkblände och är den vanligast förekommande strukturen för de här materialen. Strukturtypen i den undre halvan kallas wurtzit och bildas endast i tunna nanotrådar för det här materialet. Avstånden mellan atomerna ändras också genom övergången och är kortare i de mellersta lagren än överst och underst. Sett till sammansättningen är övergången inte så skarp som översiktsbilden i figur 3b antyder. Bytet från indium till gallium sker gradvis genom hela bilden i figur 3c och påbörjas mycket tidigare än bytet från arsenik till antimon.

Att karakterisera en så pass komplicerad övergång är svårt, men fullt möjligt tack vare transmissionselektronmikroskopi. Översiktsbilden i figur 4 är tagen med TEM och visar den övre delen av en InAs-GaSb nanotråd. Guldpartikeln i toppen på nanotråden är mycket mörkare än resten av strukturen i bilden eftersom guld är ett mycket tyngre grundämne än de övriga och sprider därmed fler elektroner så att de inte når kameran. De två segmenten av olika material kan redan nu identifieras på grund av att GaSb-segmentet är bredare. Detta är en effekt av att guldpartikeln tenderar att ta upp mer indium och gallium när antimon introduceras i växtkammaren. Kolfilmen som nanotråden ligger på skymtar fram i nedre vänstra hörnet men den mest intressanta delen av nanotråden, själva övergången, ligger fritt över ett hål. I InA-segmentet syns flera



Figur 4: Översikt- och högupplöst TEM bild från en InAs-GaSb nanotråd. I den högupplösta bilden visar en pil ett atomlager som har förskjutits och därmed inte följer samma kristallstruktur som resten av InAs-segmentet. Det vertikala avståndet mellan de horisontella atomplanen visar att det i mitten finns ett segment som snarare liknar GaAs än InAs eller GaSb. Detta bekräftades då sammansättningen kartlades med hjälp av de röntgenstrålar som provet avger då det träffas av elektronerna från belysningen.

mörka, tvärgående linjer. Dessa får sin förklaring först i den högupplösta bilden där man kan se hur atomerna är ordnade. Precis som i modellen i figur 3 är strukturtypen i GaSb-segmentet zinkblände medan den i InAs-segmentet är wurtzit. I InAs-segmentet finns det dock undantag som inte har samma struktur som det övriga segmentet utan istället har zinkbländestruktur. Ett sådant atomlager är markerat med en pil i den högupplösta bilden. Det är dessa lager som syns som mörka streck i översikt bilden.

Förutsatt att den högupplösta bilden är tagen med korrekt fokus stämmer positionerna för de mörka fläckarna i bilden överens med atomernas position i den verkliga nanotråden. Genom att mäta avståndet mellan prickarna kan därmed avstånden mellan atomerna bestämmas (som tur är kan den processen automatiseras, så ingen behöver sitta och mäta avstånden ett efter ett). Avståndet i höjddled mellan atomplanen som löper vågrätt igenom den högupplösta bilden visas i den färgkodade bilden i figur 4. Skalan löper från strax under 0,33 nm till strax över 0,37 nm vilket täcker in alla planavstånd man kan förvänta sig från de olika materialkombinationerna. Just i själva övergången finns det ett område på ca 5 nm som, utifrån planavstånden, liknar galliumarsenid (GaAs) snarare än InAs eller GaSb. För att kartlägga sammansättningen på ett mer entydigt sätt är det dock mer lämpligt att använda sveptransmissionselektronmikroskopi (STEM).

Sveptransmissionselektronmikroskopi har likheter både med SEM och TEM. Precis som i SEM fokuseras elektronerna till en liten punkt som sveps över provet, men i

likhet med TEM används elektroner med mycket hög energi som skjuts rakt igenom det tunna provet. Detta ger en stor förbättring i upplösning jämfört med SEM där de långsammare elektronerna sprids i provet över en yta som är mycket större än den ursprungliga elektronstrålen. En annan skillnad mot SEM är att bilden i huvudsak byggs upp genom att mäta hur många elektroner från strålen som passerar provet, istället för att mäta antalet elektroner som slås loss från provet. På sin väg genom provet kan elektronerna i strålen avge energi till atomerna. För att bli av med denna överskottsen energi kan atomerna skicka iväg röntgenfotoner vars energi beror på atomslaget. Genom att mäta energin på röntgenfotonerna som sänds ut från provet och koppla det till positionen av elektronstrålen på provet kan sammansättningen kartläggas med mycket hög upplösning.

I figur 4 illustreras sammansättningen av fyra bilder som är uppbyggda av intensiteten av röntgenstrålar från gallium, indium, arsenik och antimon. Intensiteten i dessa bilderna är proportionell mot förekomsten av respektive ämne. Det vita strecket markerar den position längs nanotråden där skiftet från indium till gallium sker, vilket är ett par nanometer före bytet från arsenik till gallium. I och med detta får planavstånden sin förklaring: på grund av bytet från indium till gallium sker före bytet från arsenik till antimon bildas det i övergångsregionen ett kort segment GaAs. Om man tillverkar transistorer av de här nanotrådarna kommer GaAs-segmentet fungera som en barriär som försämrar transporten av elektroner genom nanotråden. Detta är inte nödvändigtvis en nackdel eftersom detta kan förhindra att ström läcker igenom nanotråden då transistorn är avstängd.

Det här är ett exempel taget ut denna avhandling som visar hur det med hjälp av transmissionselektronmikroskop är möjligt att bestämma både struktur och sammansättning på halvledarmaterial ner till nanometernivå. Nanotrådarnas prestanda som halvledarkomponenter kan mycket väl avgöras på denna nivå, så det kommer alltid finnas ett stort behov av den här typen av karakterisering. En mycket viktig aspekt saknas dock: hur materialet blev till. För att förstå strukturen och sammansättningen på de färdiga nanotrådarna måste de kopplas till modeller för hur nanotrådarna bildas. Enbart genom att göra denna kopplingen kan vi tillverka just de specifika strukturer vi är ute efter. Ett exempel på detta nämndes tidigare: genom att veta att guldpartikeln löser stora mängder gallium och indium då antimon är närvarande kan vi förstå varför diametern är större i GaSb-segmentet än i InAs-segmentet. Just sådana kopplingar är ett genomgående tema i denna avhandling och de vetenskapliga artiklar den bygger på. Även om det är möjligt att dra slutsatser om hur växten gått till enbart genom att observera de färdiga nanotrådarna är detta en stor begränsning för TEM. Det finns dock möjlighet att med specialdesignade mikroskop eller provhållare växa nanotrådar inne i mikroskopet samtidigt som de observeras. På grund av dessa möjligheter kommer TEM att få en om möjligt ännu viktigare roll att fylla i den fortsatta jakten på mer avancerade halvledarstrukturer.