

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра микроэлектроники

В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева

НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Учебное пособие

для студентов специальности «Микроэлектроника»
дневной формы обучения

В 3-х частях

Часть 2

НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Минск 2003

УДК 621.382(075.8)
ББК 32.852 я 73
Б 82

Рецензент:
декан физического факультета БГУ, доктор физико-математических наук
профессор В.М. Анищик

Борисенко В.Е.

Б 82 Нанозлектроника: Учеб. пособие для студентов спец. «Микроэлектроника» дневной формы обучения. В 3 ч. Ч. 2. Нанотехнология / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева. – Мн: БГУИР, 2003. – 76 с.: ил.

ISBN 985-444-493-7 (ч. 2).

Учебное пособие составлено на основе курса лекций «Нанотехнология», читаемого студентам специальности «Микроэлектроника» дневной формы обучения. Во второй части рассмотрены основные известные и нетрадиционные методы изготовления наноразмерных структур и функциональных слоев на их основе.

УДК 621.382(075.8)
ББК 32.852 я 73

Часть 1: Борисенко В.Е. Учеб. пособие по курсу «Нанозлектроника» для студентов специальности «Микроэлектроника» в 3 ч. Ч. 1. Основы нанозлектроники. – Мн.: БГУИР, 2001. – 48 с.: ил.

ISBN 985-444-493-7 (ч. 2)
ISBN 985-444-308-6

© Борисенко В.Е., Воробьева А.И., 2003
© БГУИР, 2003

Введение

В нанотехнологии функциональные элементы и их комбинации создаются не так, как в микроэлектронной технологии, поскольку технологическая цепочка использует присущую молекулам и атомам «склонность» к образованию определенных структур атомарных размеров. Нанотехнология синтезирует элементы путем упорядоченной «сборки» конструкций из отдельных атомов, доводя до минимума количество вещества, необходимого для формирования элемента с заданными функциями. Чтобы овладеть технологией изготовления наноструктур, необходимо оперировать размерами, сравнимыми с расстоянием между атомами, т.е. в нанометровом диапазоне, что в 1000 раз меньше размеров, привычных для современной микроэлектроники.

Возможность формировать наноразмерные структуры появилась с развитием традиционных методов изготовления полупроводниковых приборов, и в первую очередь, таких, как химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия и электронно-лучевая литография. Кроме того, реальные возможности создания твердотельных наноструктур значительно расширились с применением сканирующих точечных зондов и саморегулирующихся процессов. При этом нанотехнологические приемы постоянно совершенствуются, появляются все новые и новые методы. В данном учебном пособии основной акцент сделан на нанотехнологические методы, уже прошедшие достаточно широкое экспериментальное опробование. Показаны и некоторые «экзотические» подходы, поскольку кажущиеся сегодня «экзотическими» новые предложения исследователей по мере совершенствования завтра вполне могут превратиться в коммерческие.

1. Традиционные методы осаждения пленок

Два метода, первоначально разработанных для технологии микроэлектроники, нашли применение в нанотехнологии. Это химическое осаждение из газовой фазы и молекулярно-лучевая эпитаксия.

1.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Химическое осаждение из газовой фазы широко используется для создания полупроводниковых эпитаксиальных структур. Оно включает ориентированный рост монокристаллической пленки из материала, поступающего из газовой фазы, на подходящей для этих целей монокристаллической подложке. Газовая среда может содержать как пары кристаллизующегося материала, так и газообразные реагенты, способные в процессе химических реакций на подложке образовать необходимый для эпитаксиального роста материал. Осаждение пленок обычно проводится в проточных камерах, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой монокристаллической подложкой. Химический

состав, давление газа и температура подложки являются главными параметрами, контролирующими процесс осаждения и свойства осажденных пленок.

Среди разнообразия методов проведения химического осаждения из газовой фазы использование металлоорганических соединений в качестве исходных газообразных реагентов дает наилучший результат при создании совершенных сверхрешеток с резкой границей раздела и толщиной вплоть до одного монослоя. **Термин «металлоорганика» относится к обширной группе соединений, имеющих химические связи металл-углерод, а также металл-кислород-углерод и координационные связи между металлами и органическими молекулами.** В практике же химического осаждения пленок из металлоорганических соединений преимущественно используются **алкилы металлов** с метиловой (CH_3) и этиловой (C_2H_5) группами радикалов. Подходящие для этих целей соединения и их основные свойства приведены в табл. 1.1. Большинство из них – это жидкости при комнатной температуре. Их вводят в реакционную камеру в потоке газа-носителя, предварительно насыщенного парами данного соединения в барботере, где газ-носитель проходит («пробулькивает») через жидкое металлоорганическое соединение. Осаждение может проводиться как при атмосферном, так и при пониженном давлении реагентов в камере.

Установка для химического осаждения из металлоорганических соединений показана на рис.1.1 в варианте, типичном для осаждения $GaAs$ и гетероструктур $GaAlAs$.

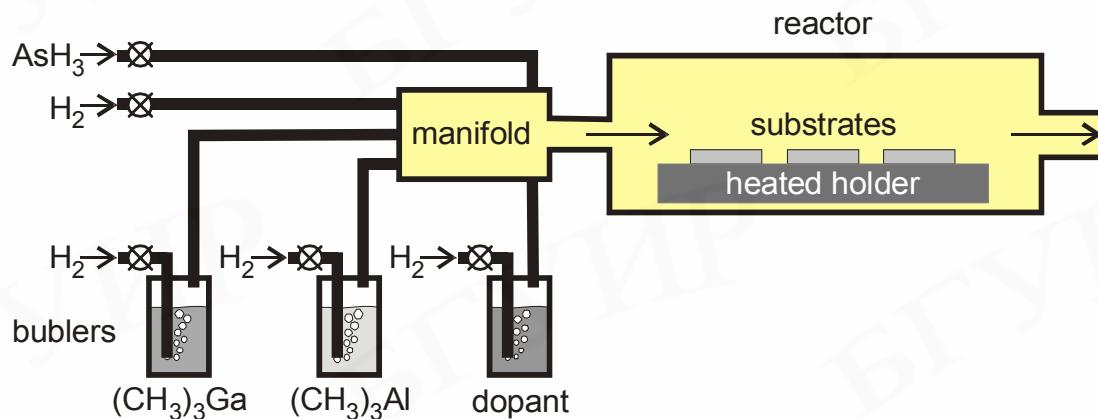
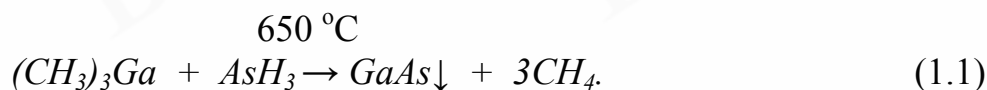


Рис. 1.1. Принципиальная компоновка установки для химического осаждения пленок из газовой фазы металлоорганических соединений

Триметилгаллий ($(CH_3)_3Ga$) и триметилалюминий ($(CH_3)_3Al$) служат источником металла третьей группы. Элементы пятой группы обычно вводятся в форме гидридов, таких как AsH_3 , как это показано на рисунке. Другие широко используемые гидриды приведены в табл. 1.2. В качестве газа-носителя чаще

всего применяют водород, чтобы предотвратить неконтролируемый пиролиз алкилов и гидридов. Химические превращения, происходящие на нагретой поверхности подложки, схематически можно представить следующей реакцией:



Акцепторные примеси, такие как *Zn* или *Cd*, могут быть введены в реакционную камеру в составе алкилов, а донорные, такие как *Si*, *S*, *Se*, – в составе гидридов. Для осаждения пленок полупроводниковых нитридов третьей группы (*AlN*, *GaN*, *InN*) в качестве источника азота используется аммиак (NH_3).

Таблица 1.1

Металлорганические соединения, пригодные для химического осаждения пленок полупроводников и металлов из газовой фазы

Элемент	Химическое соединение		Состояние		Давление паров ^a ($\log P = A - B/T$)	
			Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	A	B
	Формула	Название				
1	2	3	4	5	6	7
Be	(C ₂ H ₅) ₂ Be	Диэтилбериллий (Diethylberyllium)	Твердое при 17 °C, диссоциирует при 85 °C		14,496	5102
Mg	(C ₂ H ₅) ₂ Mg	Диэтилмагний (Diethylmagnesium)	Твердое при 17 °C, диссоциирует при 175 °C		9,121	2832
Mg	(C ₅ H ₄ CH ₃) ₂ Mg	Дитолилмагний (Ditolilmagnesium)	–	–	logP = 0,2T при 20 °C logP = 1,8T при 70 °C	
Zn	(CH ₃) ₂ Zn	Диметилцинк (Dimethylzinc)	–29,2	44,0	7,802	1560
Zn	(C ₂ H ₅) ₂ Zn	Диэтилцинк (Diethylzinc)	–30,0	117,6	8,280	2109
Cd	(CH ₃) ₂ Cd	Диметилкадмий (Dimethylcadmium)	–4,5	105,5	7,764	1850
Al	(CH ₃) ₃ Al	Триметилалюминий (Trimethylaluminum)	15,4	126,1	8,224	2135

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5	6	7
Al	$(C_2H_5)_3Al$	Триэтилалюминий (Triethylaluminum)	-52,5	185,6	8,999 ^б	2361
Al	iso- $(C_4H_9)_3Al$	Триизобутилалюминий (Triisobutylaluminum)	4,3	–	7,121 ^Б	1710
Al	$(CH_3)_2NH_2CH_2Al$	Триметиламин-алюминий (Trimethylaminealuminum)	–	–	–	–
Ga	$(CH_3)_3Ga$	Триметилгаллий (Trimethylgallium)	-15,8	55,7	8,070	1703
Ga	$(C_2H_5)_3Ga$	Триэтилгаллий (Triethylgallium)	-83,2	142,8	8,224	2222
In	$(CH_3)_3In$	Триметилиндий (Trimethylindium)	88,4	135,8	10,520	3014
In	$(C_2H_5)_3In$	Триэтилиндий (Triethylindium)	-32	144	8,930	2815
In	$(C_3H_7)_3In$	Трипропилиндий (Tripropylindium)	-51	178	–	–
Si	$(CH_3)_4Si$	Тетраметил-кремний (Tetramethylsilicon)	-99,1	26,6	–	–
Si	$(C_2H_5)_4Si$	Тетраэтилкремний (Tetraethylsilicon)	–	153,7	–	–
Ge	$(CH_3)_4Ge$	Тетраметил-германий (Tetramethylgermanium)	-88	43,6	–	–
Ge	$(C_2H_5)_4Ge$	Тетраэтил-германий (Tetraethylgermanium)	-90	163,5	–	–
Sn	$(CH_3)_2Sn$	Диметилолово (Dimethylstanum)	–	–	7,445	1620
Sn	$(C_2H_5)_2Sn$	Диэтилолово (Diethylstanum)	Жидкое при 17 °С, диссоциирует при 150 °С		6,445	1973
P	$(CH_3)_3P$	Триметилфосфин (Trimethylphosphin)	–	37,8	–	–
P	$(C_2H_5)_3P$	Триэтилфосфин (Triethylphosphine)	–	127	–	–

1	2	3	4	5	6	7
P	(t-C ₄ H ₉) ₃ P	Третичный бутилфосфин (Tertiarybutyl- phosphine)	–	215	7,586	1539
As	(CH ₃) ₃ As	Триметиларсин (Trimethylarsine)	–	51,9	7,405	1480
As	(C ₂ H ₅) ₃ As	Триэтиларсин (Triethylarsine)	–	140	–	–
As	(CH ₃) ₄ As ₂	Тетраметилди- арсин (Tetramethyldi- arsine)	–	170	–	–
As	(C ₄ H ₉) ₄ As	Тетрабутиларсил (Tetrabutylarsine)	–	–	7,500	1562
Sb	(CH ₃) ₃ Sb	Триметилсурьма (Trimethylstibium)	–	80,6	7,707	1697
Sb	(C ₂ H ₅) ₃ Sb	Триэтилсурьма (Triethylstibium)	–	160	–	–
Te	(CH ₃) ₂ Te	Диметилтеллур (Dimethyltellurium)	–10	82	7,970	1865
Te	(C ₂ H ₅) ₂ Te	Диэтилтеллур (Diethyltellurium)	–	137,5	–	–
Fe	Fe(CO) ₅	Пентакарбонил железа (Ferumpenta- carbonyl)	–21	102,8	–	–
Fe	(C ₅ H ₅) ₂ Fe	Ферроцен (Ferrocene)	Твердое при 17 °С, сублимирует при 179 °С		–	–

^a P в торр; T в К;

^б $\log P = A - B/(T - 73,82)$;

^в $\log P = A - B/(T - 73,82)$.

Для формирования резких границ раздела путем изменения химического состава осаждаемого материала или легирующей примеси необходимо быстро изменять состав газовой смеси в реакционной камере. Для этого объемы смесительной камеры и самой реакционной камеры должны быть минимизированы. Изменение состава газовой смеси должно происходить без

изменения общего потока газа через реакционную камеру. Наиболее резкие межфазные границы удастся сформировать с использованием режимов скоростного нагрева, когда продолжительность поддержания подложки при необходимой для осаждения температуре ограничена 30–60 с. При этом значительно уменьшается диффузионное перераспределение компонентов в окрестностях границ раздела.

Таблица 1.2

Гидриды, подходящие для химического осаждения полупроводников из газовой фазы

Элемент	Соединение		Точка плавления, °С	Точка кипения, °С	Температура декомпозиции, °С
	Формула	Название			
Si	SiH ₄	Силан (Silane)	-185	-111,9	450
	Si ₂ H ₆	Дисилан (Disilane)	-132,5	-14,5	–
	Si ₃ H ₈	Трисилан (Trisilane)	-117,4	52,9	–
	Si ₄ H ₁₀	Тетрасилан (Tetrasilane)	-108	84,3	–
Ge	GeH ₄	Герман (Germane)	-165	-88,5	350
	Ge ₂ H ₆	Дигерман (Digermane)	-109	29	215
	Ge ₃ H ₈	Тригерман (Trigermane)	-105,6	110,5	195
P	PH ₃	Фосфин (Phosphine)	-133	-87,8	–
As	AsH ₃	Арсин (Arsine)	-116	-62,5	–
S	H ₂ S	Сероводород (Hydrogen Sulfide)	-85,5	-59,6	–
Se	H ₂ Se	Селеноводород (Hydrogen Selenid)	-65,7	-41,3	–

Химическое осаждение из газообразных металлоорганических соединений обеспечивает осаждение практически всех бинарных, тройных и четверных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ с высокой степенью их стехиометричности. Этот метод успешно применяется и для осаждения других полупроводников, таких как $A^{II}B^{VI}$, а также оксидов. При помощи этого метода формируются не только сплошные эпитаксиальные пленки, но и квантовые шнуры и квантовые точки.

Механизмы образования наноразмерных структур рассмотрены в разделе «Самосборка при эпитаксии». Главным преимуществом метода является возможность одновременной обработки большого количества подложек, что как нельзя лучше соответствует требованиям массового производства. Ограничением метода является трудно контролируемое загрязнение материала пленок углеродом, а также необходимость принимать серьезные меры безопасности при работе с гидридами, которые токсичны и взрывоопасны.

1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия появилась как развитие метода химического осаждения пленок в сверхвысоком вакууме. Отметим, что давление остаточных газов ниже 10^{-7} торр считается высоким вакуумом, а область давлений 10^{-11} торр и ниже относится к сверхвысокому вакууму. Длина свободного (без взаимных соударений) пробега атомов и молекул в таких условиях достигает десятков метров.

При молекулярно-лучевой эпитаксии реагенты вводятся в рабочую камеру в виде молекулярных или атомных потоков. Эти потоки формируются испарением материала внутри замкнутой ячейки с очень малым выходным отверстием. Она называется *эффузионной*, или *ячейкой Кнудсена*. Испаренные внутри нее молекулы и атомы, выходя из отверстия малого диаметра в сверхвысокий вакуум, движутся без соударений, т.е. баллистически, создавая таким образом направленные хорошо коллимированные потоки частиц.

Для молекулярно-лучевой эпитаксии обычно используют несколько эффузионных ячеек – по одной ячейке на каждый *конгруэнтно* испаряющийся, (т.е. без нарушения стехиометрии), материал. Кроме ячеек для осаждения самих материалов должны быть также источники легирующих примесей. Наряду с испарением осаждаемого материала внутри эффузионной ячейки, молекулярные потоки могут формироваться по такому же принципу и из паров или газообразных соединений. Для этого их вводят в сверхвысоковакуумную камеру через специальные подогреваемые сопла.

Конструкция типичной установки для молекулярно-лучевой эпитаксии схематично показана на рис. 1.2. Ее основными частями помимо уже названных эффузионных или газовых ячеек являются подогреваемый *подложкодержатель* и *система мониторинга* процесса осаждения. Все эти устройства помещены в сверхвысоковакуумной камере.

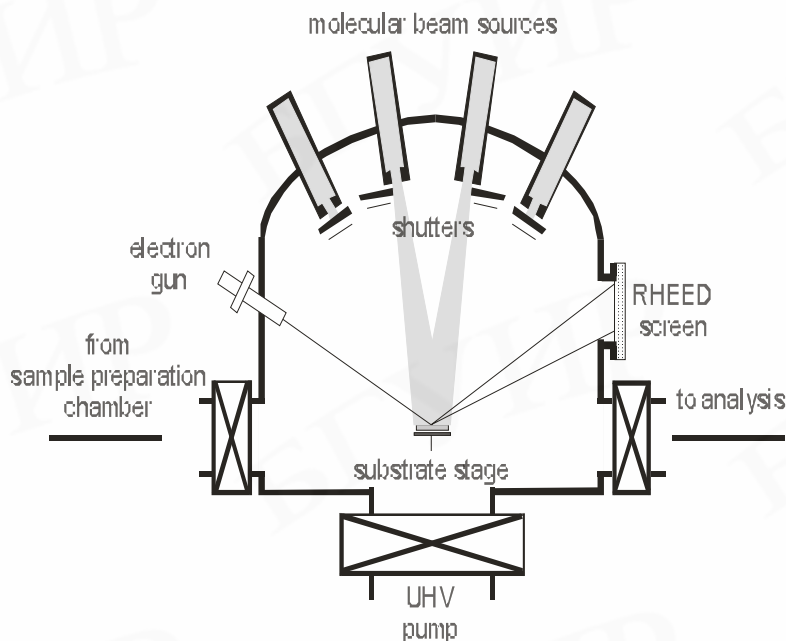


Рис. 1.2. Принципиальная компоновка установки для молекулярно-лучевой эпитаксии

Конденсация атомов и молекул в требуемых стехиометрических соотношениях на нагретой подложке, в принципе, представляет достаточно сложную задачу. Однако проведение осаждения в сверхвысоком вакууме позволяет использовать современные методы ионного и электронного исследования твердого тела прямо в процессе осаждения или непосредственно после его завершения. Для этих целей в систему мониторинга включают: **Оже-электронную спектроскопию** (Auger electron spectrometry – AES), **дифракцию низкоэнергетических электронов** (low energy electron diffraction – LEED), **дифракцию отраженных высокоэнергетических электронов** (reflection high energy electron diffraction – RHEED), **спектроскопию возбужденной рентгеновским или ультрафиолетовым излучением фотоэмиссии** (x-ray and ultraviolet photoemission spectroscopy – XPS and UPS), **вторичную ионную масс-спектрометрию** (secondary ion mass spectrometry – SIMS). Проведение анализа осажденной пленки непосредственно в рабочей камере называют *in situ**

Для оперативного контроля и управления процессом осаждения обычно используют дифракцию отраженных высокоэнергетических электронов (RHEED). Для этого электроны с энергией 10–15 кэВ направляют на подложку с осажденной пленкой под скользящим углом. Дифракция отраженных электронов регистрируется на экране, расположенном на противоположной от электронной пушки стенке камеры. Положение и интенсивность

* *in situ* означает *no месту*, т. е. в данном случае там же, где изготовлен образец

дифракционных максимумов несут информацию о структуре и толщине поверхностного слоя, что и используется для мониторинга осаждения.

Молекулярно-лучевая эпитаксия широко применяется для формирования высококачественных сверхрешеток. Следует напомнить, что для этих целей подходит и более производительный метод химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений. Однако по дефектности, составу неконтролируемых примесей и резкости межфазных границ этот метод уступает молекулярно-лучевому осаждению. Так же, как и в случае химического осаждения из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия обеспечивает формирование как сплошных наноразмерных пленок, так и (при определенных условиях осаждения) квантовых шнуров и квантовых точек. Эти условия рассмотрены в разделе «Самосборка при эпитаксии».

2. Методы, использующие сканирующие зонды

Методы создания наноразмерных структур с применением сканирующих точечных зондов берут свое начало от сканирующей туннельной микроскопии и произошедшей от нее атомной силовой микроскопии. Роль этих методов быстро эволюционировала от фундаментальной научной к прикладной технологической. Они сочетают возможность характеризовать поверхность образца с атомным разрешением и нанотехнологические возможности. В связи с этим в данном разделе рассмотрены и фундаментальные основы зондовых методов анализа, и их технологическое применение.

2.1. Физические основы

Нанотехнологические подходы, использующие сканирующие зонды, базируются на научном фундаменте и технических приемах, разработанных для *сканирующей туннельной микроскопии* (scanning tunneling microscopy – STM) и *атомной силовой микроскопии* (atomic force microscopy – AFM). В их основе лежит возможность позиционирования с высокой точностью атомарно острого зонда вблизи поверхности образца.

Принципы и конструкцию первого устройства для сканирующей туннельной микроскопии предложили Герд Бинниг и Генрих Рорер в 1981 г., работавшие в то время в филиале ИВМ в Цюрихе. Позже, в 1986 г., за работы по сканирующей туннельной микроскопии они были удостоены Нобелевской премии по физике.

Физическую основу сканирующей туннельной микроскопии составляют явления, определяемые туннелированием электронов в зазоре между атомарно острым зондом и поверхностью анализируемого образца. Рассмотрим ситуацию, когда к поверхности электропроводящего образца подведен металлический зонд, заканчивающийся одним атомом. При расстоянии между ними, сравнимом с межатомным, т.е. 0,1–0,3 нм, волновые функции электронов, принадлежащих атому зонда и ближайших к нему атомов на

поверхности образца, будут перекрываться, обеспечивая таким образом благоприятные условия для туннелирования электронов через этот зазор. В квазиклассическом приближении вероятность туннелирования в этих условиях W определяется, главным образом, величиной зазора z и приложенным напряжением V

$$W \sim \exp\left(-\frac{2}{\eta} z \sqrt{2meV}\right), \quad (2.1)$$

где \hbar – постоянная Планка, m – масса и e – заряд электрона.

Туннельный ток в зазоре пропорционален вероятности туннелирования. Он экспоненциально зависит от величины зазора, а следовательно, очень чувствителен к атомно-структурным неоднородностям на поверхности образца. За счет этого, перемещая зонд вдоль поверхности и контролируя протекающий по нему туннельный ток, можно анализировать топологию поверхности с атомным разрешением.

В сканирующем туннельном микроскопе эта идея реализуется следующим образом (рис. 2.1).

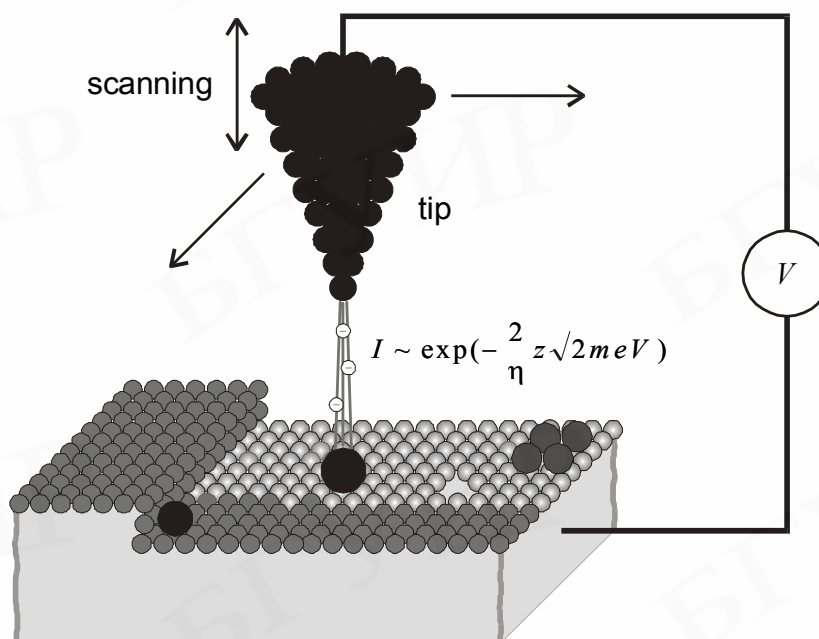


Рис. 2.1. Относительное расположение зонда и подложки в сканирующем туннельном микроскопе

Металлический зонд, обычно изготавливаемый из вольфрама, закрепляют в держателе, пространственное положение которого регулируется тремя пьезоэлементами с помощью подаваемого на них управляющего напряжения. Зонд подводят к образцу на расстояние, обеспечивающее протекание

туннельного тока, и пьезоэлементами, задающими его положение в плоскости x, y , сканируют вдоль поверхности.

При этом системой обратной связи протекающий туннельный ток поддерживают постоянным, меняя соответствующим образом приложенное напряжение V . Зависимость $V(x, y)$ отражает атомный рельеф поверхности, если ее электронные свойства (работа выхода) однородны. Локальное изменение работы выхода, характерное для образцов, состоящих из разнородных по своим свойствам атомов, учитывается с помощью дополнительной малой модуляции зазора между зондом и анализируемой поверхностью. Таким образом удается не только «увидеть» расположение атомов на поверхности, но и различить области разного атомного состава. Вертикальное разрешение достигает 0,01–0,05 нм, горизонтальное – 0,3 нм. Размер анализируемой поверхности обычно составляет сотни микрометров. Ограничением метода является необходимость хороших электропроводящих свойств у исследуемого материала, для того чтобы обеспечить протекание достаточного для регистрации туннельного тока.

В атомной силовой микроскопии вместо туннельного тока для анализа поверхности регистрируются силы межатомного взаимодействия в зазоре зонд-подложка. Для определения этих сил острый зонд закрепляют на упругой консоли, как это показано на рис. 2.2.

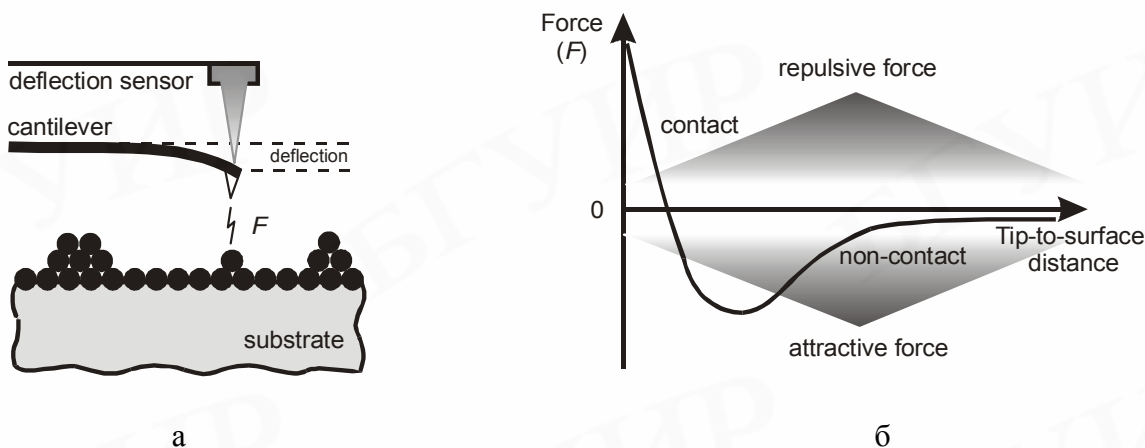


Рис. 2.2. Относительное расположение зонда и подложки (а) и регистрируемый эффект в атомном силовом микроскопе (б)

Отклонение консоли с высокой степенью точности пропорционально действующей на нее силе. Это отклонение регистрируется с высокой точностью оптическими (например, лазерной интерференцией) или электронными (например, зондом сканирующего туннельного микроскопа) методами. При сканировании зонда вдоль анализируемой поверхности сигнал об отклонении консоли дает информацию о распределении атомных и молекулярных сил по поверхности образца, а следовательно, о расположении и природе поверхностных атомов.

Атомная силовая микроскопия, в отличие от сканирующей туннельной микроскопии, не чувствительна к электронным свойствам подложки. Поэтому она может быть использована для анализа поверхности как проводниковых материалов, так и диэлектрических.

Атомную силовую микроскопию обычно проводят в контактном режиме, в котором зонд контактирует с анализируемой поверхностью. При этом на зонд действует сила отталкивания величиной порядка 10^{-9} Н. Эта сила задается пьезоэлектрическим элементом позиционирования, толкающим зонд к поверхности. Бесконтактный режим с зазором (5–15 нм) используется, когда имеется опасность того, что зонд может изменить (повредить) поверхность.

Контролируя возмущение, создаваемое зондом у поверхности образца, возможно осуществлять управляемую локальную модификацию этой поверхности с атомным разрешением. Этому способствуют экстремальные условия, которые можно реализовать у острия зонда, а именно – электрические поля напряженностью до 10^9 В/м – и пропускать токи с плотностью до 10^7 А/см². Манипулирование индивидуальными атомами – атомная инженерия, безмасочное локальное окисление и осаждение материалов, низкоэнергетическая электронно-лучевая литография – реализованы с использованием сканирующих зондов.

Преимущества использования зондовых методов модификации материалов включают не только высокую локальность воздействия, но и возможности непосредственной визуализации результата воздействия и даже локальных электрических измерений с использованием того же самого зонда.

2.2. Атомная инженерия

Помимо исследовательских приложений сканирующий туннельный микроскоп получил широкое применение для направленного манипулирования атомами на поверхности твердого тела. В зависимости от специфики используемых закономерностей выделяют **параллельные** и **перпендикулярные процессы** переноса атомов. В параллельных процессах атомы или молекулы заставляют двигаться вдоль поверхности. В перпендикулярных же их переносят с поверхности на острие зонда и обратно. В обоих случаях конечной целью является перестройка поверхности на атомном уровне. Такую перестройку можно рассматривать как серию последовательных действий, приводящих к селективному разрыву химических связей между атомами и к последующему образованию новых связей. С другой точки зрения это идентично движению атома по некоторой потенциальной поверхности от начального к конечному состоянию. Оба взгляда позволяют понять физические механизмы, посредством которых осуществляется манипуляция атомами с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа.

Параллельные процессы

Перемещение атомов параллельно поверхности подложки может быть осуществлено в процессе *полевой диффузии* или *скольжения*. В обоих случаях связи между перемещаемыми атомами и подложкой не разрываются. Адсорбированный атом всегда находится в потенциальной яме. Энергия, необходимая для его перемещения, соответствует энергетическому барьеру для диффузии по поверхности. Она обычно находится в пределах от 1/10 до 1/3 от энергии адсорбции, что соответствует диапазону 0,01–1,0 эВ.

Полевая диффузия адсорбированных на поверхности атомов инициируется сильно неоднородным электрическим полем, создаваемым между острием зонда и поверхностью. Напряженность этого поля может достигать 30–50 В/нм. Этого вполне хватает для ионизации и десорбции атомов. Для ускорения же поверхностной диффузии достаточно электрических полей и меньшей напряженности. Взаимодействие дипольного момента адсорбированного атома с неоднородным электрическим полем, индуцированным в его окрестности зондом, приводит к диффузии этого атома в направлении убывания созданного градиента потенциала. Дипольный момент адсорбированного атома во внешнем электрическом поле задается двумя составляющими – его статическим дипольным моментом μ и индуцированным полем моментом $\vec{\alpha}E(r)$:

$$p = \mu + \vec{\alpha}E(r) + \dots, \quad (2.2)$$

где $\vec{\alpha}$ – тензор поляризуемости, а $E(r)$ – напряженность электрического поля. С учетом этого пространственное распределение энергии атома имеет вид

$$U(r) = -\mu \cdot E(r) - \frac{1}{2} \vec{\alpha}(r) E(r) \cdot E(r). \quad (2.3)$$

Эта потенциальная энергия добавляется к периодическому потенциалу поверхности (рис. 2.3,а), образуя потенциальный рельеф, благоприятный для направленного движения адсорбированного атома в область, находящуюся непосредственно под острием зонда. Возможно два варианта результирующего потенциального рельефа, который зависит от особенностей взаимодействия рассматриваемого атома и зонда.

При слабом взаимодействии обычно формируется широкая потенциальная яма (рис. 2.3,б) с рельефом, модулированным периодическим потенциалом поверхности. В случае же сильного ориентированного взаимного притяжения атома и зонда, связанного с их химической природой, потенциальная яма для атома сужается и локализуется строго под зондом (рис. 2.3,в). В процессе диффузии по поверхности адсорбированный атом «проваливается» в эту яму и задерживается в ней.

Скольжение инициируется силами взаимодействия атомов зонда и перемещаемого атома на поверхности. Величина этих сил определяется потенциалом межатомного взаимодействия. Задавая определенное положение

зонда, можно управлять величиной и направлением действия результирующей этих сил.

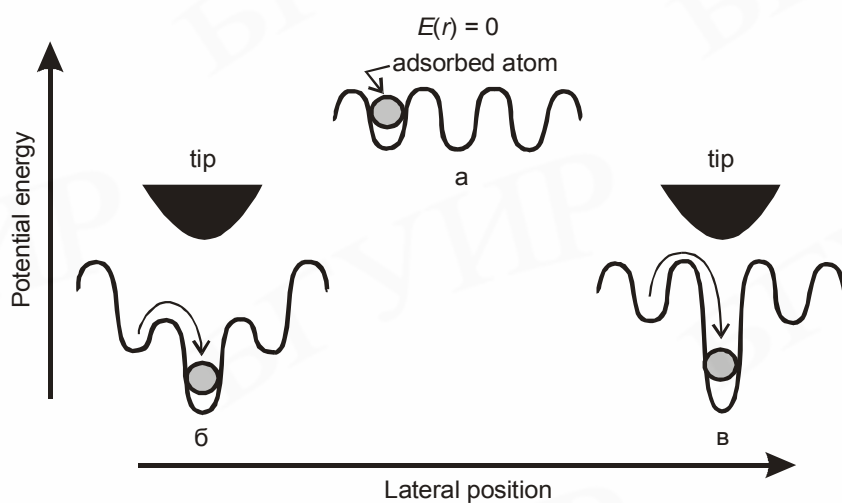


Рис. 2.3. Потенциальная энергия атома, адсорбированного на поверхности кристаллической подложки, в зависимости от его положения относительно зонда сканирующего туннельного микроскопа

Манипуляция атомом посредством скольжения схематически показана на рис. 2.4.

Первоначально зонд устанавливается в позиции наблюдения адсорбированного атома по обычной процедуре. Затем зонд приближают к атому на расстояние, необходимое для проявления сил межатомного взаимодействия. Это достигается заданием большей величины туннельного тока. Поддерживая его постоянным, зонд перемещают вдоль поверхности в новую позицию, после чего, уменьшая контролируемый туннельный ток, отводят от поверхности на прежнее расстояние.

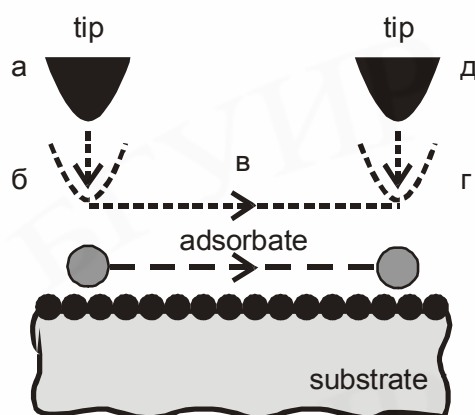


Рис. 2.4. Схема манипулирования атомами посредством скольжения: а и д – наблюдение; б – связывание с зондом; в – скольжение; г – отделение от зонда

Для того чтобы атом на поверхности двигался в направлении перемещения зонда, результирующая сил их межатомного взаимодействия должна превышать силу связи атома с подложкой. Величина этой силы в первом приближении может быть оценена как отношение энергии, необходимой для поверхностной диффузии, к расстоянию между атомами на подложке. Близкое расположение зонда может привести к смещению адсорбированного атома в его сторону, т.е. в направлении, нормальном к поверхности подложки. Такой смещенный атом будет иметь переменное в плоскости взаимодействие с подложкой. Оторвав этот атом от подложки, мы получим оценку величины силы, необходимой для его движения по поверхности данной подложки.

Процесс перемещения атомов скольжением критичен к расстоянию между зондом и поверхностью подложки. При расстояниях, больше некоторой критической величины, взаимодействие между зондом и адсорбированным атомом становится слишком слабым, чтобы заставить атом двигаться в направлении перемещения зонда. Поскольку расстояние между зондом и подложкой в абсолютных величинах не контролируется, а характеризуется сопротивлением туннельного перехода между ними, критическому расстоянию соответствует определенное сопротивление.

В зависимости от расположения атомов на острие зонда величина этого сопротивления может изменяться до четырех раз. Однако наиболее существенное влияние оказывают на нее особенности химической природы адсорбированного атома и материала подложки. Типичные значения порогового для скольжения туннельного сопротивления лежат в диапазоне от десятков килоом до нескольких мегаом, отражая значительную вариацию энергии связи различных атомов с разными подложками.

Перпендикулярные процессы

В этой группе процессов отдельные атомы, молекулы или их группы переносятся с поверхности подложки на острие зонда и обратно. Для простоты ограничимся рассмотрением переноса только с поверхности на зонд. Энергия, требуемая для такого процесса, соответствует потенциальному барьеру, который должна преодолеть покидающая поверхность частица. Величина этого барьера зависит от расстояния между зондом и поверхностью подложки, на которой находятся предназначенные для перемещения атомы, а также от величины и направления электрического поля, действующего в зазоре. В зависимости от эффективности действия электрического поля манипуляция атомами может быть осуществлена с помощью ***контактного переноса, полевого испарения и электромиграции.***

Контактный перенос представляет собой простейшую реализацию перпендикулярных процессов. Он осуществляется путем сближения зонда и предназначенного для переноса атома до расстояния, при котором потенциальные ямы для адсорбции на зонде и на подложке не сольются. Атом в такой ситуации оказывается одновременно связанным и с зондом, и с

подложкой. Зонд затем отводят от поверхности вместе с адсорбированным на нем атомом. Безусловно, что такое поведение перемещаемого атома может иметь место лишь в случае, когда его связь с подложкой слабее сил адсорбции на зонде.

Перемещение атомов данным способом может быть осуществлено и без обязательного их отрыва от подложки. При этом расстояния от зонда до подложки выбирают таким образом, чтобы разность в потенциальной энергии атома на зонде и на подложке имела величину, сравнимую с тепловой энергией, благодаря чему и осуществляется перенос атомов. Такой процесс называют почти контактным переносом. Он существенно анизотропен, поскольку величина барьера, который приходится преодолевать перемещаемому атому, определяется потенциальным рельефом подложки.

Как контактный, так и почти контактный перенос осуществляют без приложения электрического поля. Это делает их трудно управляемыми с помощью внешних воздействий.

Полевое испарение использует свойство атомов переходить с подложки на зонд при приложении между ними электрического поля. Его рассматривают как термически активируемый процесс, в котором поверхностные атомы ионизируются приложенным электрическим полем, испаряются и, дрейфуя в этом поле, легче преодолевают потенциальный барьер (барьер Шотки), отделяющий их от зонда. Такие условия обычно создают для положительно заряженных ионов, для чего на подложку подают положительный относительно зонда импульсный потенциал. Полевое испарение отрицательно заряженных ионов сталкивается с конкурирующей электронной эмиссией, которая приводит к расплавлению зонда при подаче на него потенциала, необходимого для формирования отрицательно заряженных ионов.

Электромиграция в зазоре зонд – подложка предполагает те же основные закономерности, что и в твердом теле. Поток носителей заряда увлекает за собой отдельные атомы благодаря как зарядовому взаимодействию, так и в результате передачи части кинетической энергии от движущихся электронов атомам при прямых соударениях. Атомная электромиграция обратима и не имеет пороговых ограничений по величине напряженности электрического поля в зазоре. Для эффективного наблюдения электромиграции плотность электронного тока должна быть достаточной для «разогрева» переносимых атомов, т.е. для перевода их в более высокоэнергетичные колебательные состояния.

Классический пример, иллюстрирующий возможности манипулирования атомами на поверхности твердого тела, показан на рис. 2.5.

Искусственный коралл построен из атомов железа на поверхности меди. Изображение этого коралла, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа, представляет собой распределение плотности электронных состояний, соответствующих атомам железа и меди.

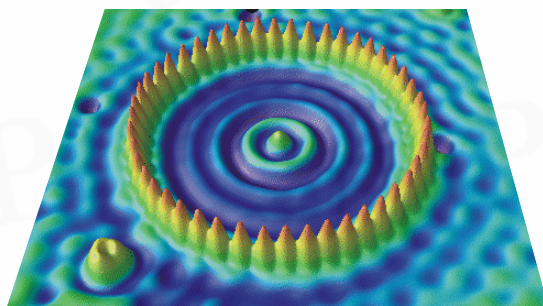


Рис. 2.5. Изображение в сканирующем туннельном микроскопе искусственного коралла, созданного из 48 атомов железа на $Cu(111)$ подложке. Радиус коралла 7,13 нм. (<http://www.almaden.ibm.com/vis/stm>)

Рассмотренные подходы к манипулированию атомами на поверхности подложки составляют основы атомной инженерии. В принципе, они позволяют создавать наноразмерные структуры с заданным атомным составом. Однако следует иметь в виду, что их реальные возможности, ограничения и практическая применимость для различных комбинаций атом–подложка сегодня являются предметом интенсивных научных исследований.

2.3. Локальное окисление металлов и полупроводников

Сканирующие зонды позволяют производить локальное окисление материала подложки. Окисление осуществляется на воздухе с использованием зонда сканирующего туннельного микроскопа или зонда атомного силового микроскопа, изготовленного из проводящего материала. Процесс во многом идентичен обычному электрохимическому анодному окислению. Примеры для кремния и пленки металла схематически показаны на рис. 2.6.

В режиме анодного окисления на зонд подается отрицательное смещение относительно подложки. Влага из окружающей среды служит электролитом. Вследствие капиллярного эффекта и сильного электрического поля вода конденсируется на кончике зонда и обволакивает его. Там молекулы воды диссоциируют: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$, находясь в равновесии с продуктами диссоциации H^+ и OH^- . Электрическое поле разделяет эти ионы, направляя OH^- группы к подложке. Там они вступают в химическую реакцию с материалом подложки, неизбежно приводя к его окислению. Толщина образующегося окисного слоя зависит от напряженности электрического поля, которое понижает потенциальный барьер для диффузии отрицательных ионов через

растущий оксид, и от скорости сканирования зонда. Индуцированная высокой плотностью тока атомная перестройка поверхности и локальный разогрев также могут влиять на окисление.

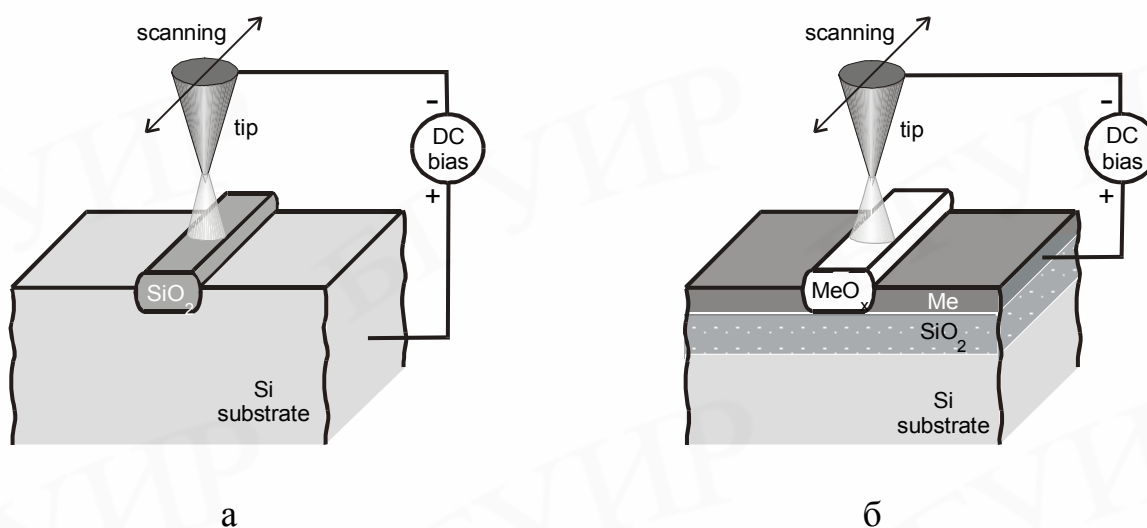


Рис. 2.6. Локальное зондовое окисление кремния (а) и пленки металла (б)

Закономерности окисления имеют достаточно общий характер для большинства твердых тел. Поэтому локальное зондовое окисление может быть осуществлено на всех материалах, которые допускают электрохимическое анодное окисление, а их гамма обширна. Бездефектные полосы оксидов толщиной 1–10 нм получают на кремнии, алюминии, ниобии, титане и других материалах при скорости сканирования от 1 до 10 мкм/с. Их используют как элементы нанoeлектронных приборов, а также в качестве маски при последующем селективном травлении. Это позволяет создавать электронные приборы с размером менее 1 нм.

2.4. Локальное химическое осаждение из газовой фазы

Зондовое локальное химическое осаждение материалов из газовой фазы обычно осуществляют при комнатной температуре в сканирующих туннельных микроскопах, оснащенных газовым инжектором, сопло которого располагают в непосредственной близости от острия зонда. Метод опробован на металлах и полупроводниках. В качестве исходных реагентов обычно используют те же соединения, что и при традиционном осаждении материалов из газообразных металлоорганических соединений.

Процесс осаждения материала под зондом регулируется несколькими механизмами, связанными с действием электрического поля в зазоре зонд-подложка. Вначале происходит диссоциация исходных реагентов в сильном электрическом поле или за счет электронной бомбардировки. Молекулы газа могут также ионизироваться за счет присоединения электронов.

Продукты диссоциации адсорбируются на поверхности подложки исключительно под острием зонда, поскольку неоднородное электрическое поле под зондом заставляет их мигрировать в область максимальной напряженности поля, т.е. к проекции оси зонда на подложку. Хотя эффективность различных механизмов диссоциации и возбуждения газовых молекул под зондом остается предметом научных дискуссий, это не ограничивает разработок вариантов практического применения локального зондового осаждения материалов. Этот метод обеспечивает нанесение полосок материала толщиной в несколько нанометров при их ширине 3–5 нм. Скорость осаждения составляет порядка $3 \text{ нм}^3/\text{с}$.

Тонкие механизмы хемосорбции могут быть использованы для контроля процесса локального осаждения в сверхвысоком вакууме. Они основаны на селективной десорбции атомов водорода с поверхности кремния сканирующим зондом. Отличия в химических свойствах между чистой и пассивированной водородом поверхностью кремния позволяют реализовать пространственно-селективные химические реакции в нанометровых дегидрогенизированных областях. Эти области затем используются в качестве трафарета для селективного окисления, нитрирования и металлизации химическим осаждением из газовой фазы.

Нанотехнологические методы, использующие сканирующие зонды, достаточно перспективны для создания наноразмерных элементов из различных материалов. Они обеспечивают формирование твердотельных элементов–квантовых шнуров и квантовых точек, размерами порядка 10 нм и менее. Однако существенным ограничением в их широком применении является скорость обработки подложек. Она остается недостаточной для массового производства. Между тем, малые размеры зондов позволяют интегрировать их в многозондовые блоки для одновременной параллельной обработки значительных поверхностей. Создание надежных многозондовых (1000 зондов и более) головок продвигает зондовые методы формирования наноразмерных структур к широкому практическому освоению.

3. Нанолитография

Размеры элементов интегральных микросхем определяются, главным образом, литографическими процессами. Этот технологический домен постоянно развивается для того, чтобы отвечать все возрастающим требованиям микро- и наноэлектроники. В нанометровом диапазоне размеров используют *два основных подхода*. *Первый* берет свое начало из микроэлектронной технологии и использует принципы оптической, рентгеновской и электронно-лучевой литографии. Уменьшение длины волны света, используемого для экспонирования фоторезиста, так же как и применение рентгеновского излучения и электронных потоков, обеспечивает создание рисунков с размером элементов менее 100 нм. *Другой подход* является типично нанотехнологическим, поскольку основывается на использовании

сканирующего зонда – инструмента, обладающего самым высоким разрешением и позволяющего манипулировать даже индивидуальными атомами. Полагая, что читатель уже знаком с обычной оптической литографией, хорошо представленной в учебниках по микроэлектронике, в данном разделе мы рассмотрим другие литографические процессы, подходящие для создания рисунка с нанометровыми размерами.

3.1. Электронно-лучевая литография

Среди различных методов формирования наноразмерного рисунка элементов полупроводниковых приборов электронно-лучевая литография наилучшим образом сочетает высокое разрешение с приемлемой производительностью, что является неперенным условием для массового производства.

Установка для электронно-лучевой литографии включает в свой состав вакуумируемую колонну с источником электронов, системой ускоряющих электродов, магнитными линзами и систему сканирования электронного луча по поверхности экспонируемой подложки. Системы формирования электронного луча обеспечивают создание потока электронов с энергией 20–100 кэВ, сфокусированного в пятно размером 1–1,5 нм. Этот луч сканируют по поверхности, покрытой резистом подложки. С помощью электростатической системы запираения луча, управляемой компьютерным генератором изображения, экспонирование поверхности резиста производится выборочно в соответствии с требуемой геометрией создаваемых элементов. В качестве резиста наиболее часто используют *полиметилметакрилат* (polymethyl methacrylate – РММА), который представляет собой полимер с длинными цепочками. В областях, где этот полимер подвергается воздействию электронного луча, цепочки разрываются и вследствие этого укорачиваются, что делает их легко растворимыми в соответствующих проявителях. Порог его чувствительности к электронному облучению составляет порядка 5×10^{-4} Кл/см².

Среди органических негативных резистов требованиям нанолитографии отвечают *каликсарен*^{*} и *α-метилстирен*, обладая необходимой стойкостью к плазменному травлению. Каликсарен имеет циклическую структуру, показанную на рис. 3.1. Это кольцеобразная молекула диаметром порядка 1 нм. Ее главный компонент – фенольная производная, которая благодаря сильным химическим связям в бензольном кольце имеет высокую стабильность. Каликсарен почти в 20 раз менее чувствителен к электронному облучению, чем РММА. Малый размер молекулы каликсарена и ее высокая однородность обеспечивают резистам на его основе гладкую поверхность резистивных пленок и сверхвысокое разрешение.

Ограничения разрешающей способности органических резистов связаны главным образом с низкоэнергетическими (~50 эВ) вторичными электронами,

* гексаацетат *p*-метилкаликсарен (МС6АОАс)

которые генерируются в этом материале бомбардирующими высокоэнергетическими электронами. Вторичные электроны экспонируют область резиста на расстоянии до 5 нм за пределами области облучения, что ограничивает разрешающую способность на уровне 10 нм.

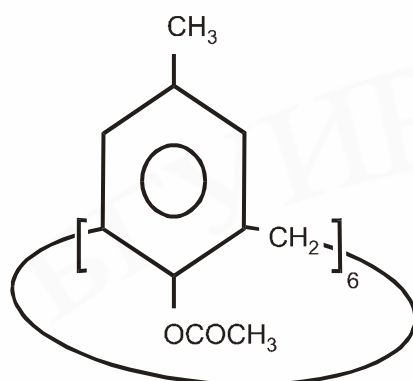


Рис. 3.1. Молекула каликсарена

Некоторое улучшение этого показателя, а именно повышение разрешающей способности РММА до 6 нм, может быть обеспечено при ультразвуковом проявлении и тщательном контроле экспонирования. Принципиально, что улучшение разрешения достигается за счет снижения эффективности образования вторичных электронов при использовании для экспонирования резиста электронов с энергиями 2–10 кэВ. Однако этому сопутствует снижение чувствительности резиста, что требует увеличения дозы и соответственно времени экспонирования

Кроме органических резистов, неорганические соединения, такие как SiO_2 , AlF_3 , легированный LiF и $NaCl$, имеют хорошие перспективы для нанолитографии. Их разрешение составляет 5 нм и менее, хотя чувствительность к электронному воздействию, характеризуемая порогом порядка $0,1 \text{ Кл/см}^2$, остается недостаточно высокой.

Нанопрофилирование SiO_2 электронным лучом представляется очень перспективным для создания кремниевых приборов. Оно может быть реализовано на оксидных пленках толщиной менее 1 нм. Облучение таких пленок проводят остросфокусированным электронным лучом при комнатной температуре. Оксид в облученных областях разлагается и испаряется при последующей термообработке в вакууме при 720–750 °С. Такой подход привлекателен для *in situ* формирования наноструктур, поскольку все процессы, связанные с созданием SiO_2 -маски и последующее нанесение других материалов может быть осуществлено в высоковакуумной камере без извлечения подложки на воздух.

Требуемая конфигурация пленочных элементов может быть создана вытравливанием материала в окнах резистивной маски или нанесением материала на поверхность подложки со сформированным рисунком

резистивной маски. Первый подход широко используется в традиционной полупроводниковой технологии. В технологии же нанoeлектроники он применяется для профилирования пленок диэлектриков и полупроводников, в то время как для пленок металлов используется второй подход, который получил название *взрывная литография* (lift-off process). Основные операции этого процесса представлены на рис. 3.2.

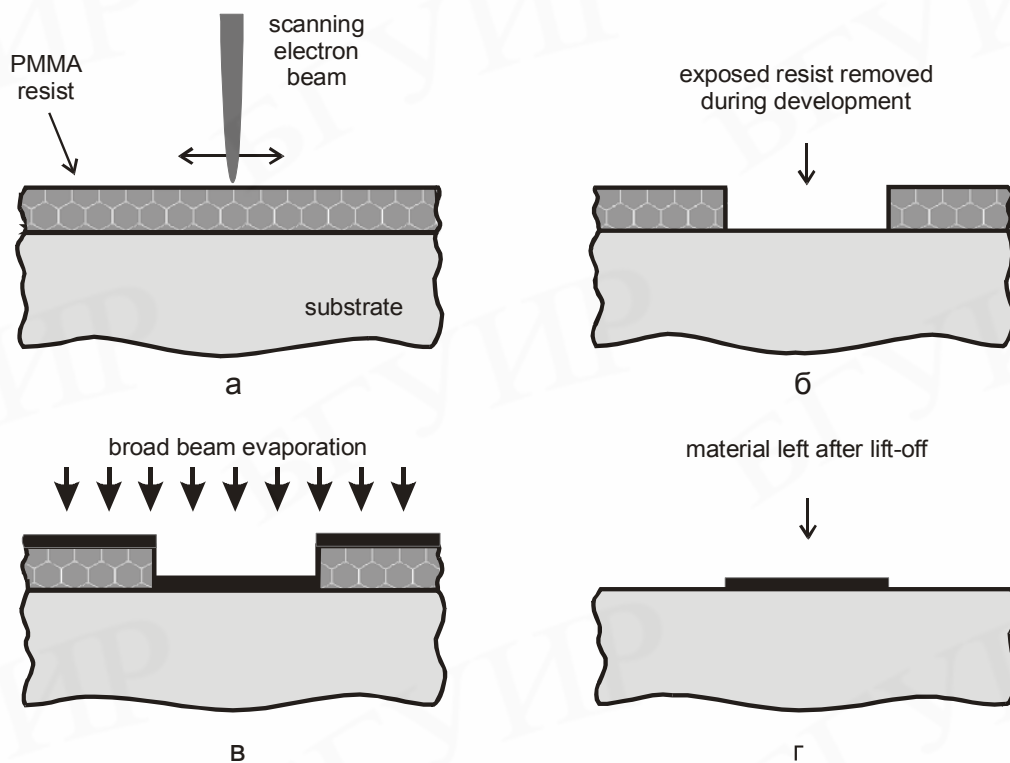


Рис. 3.2. Создание наноструктур взрывной литографией с использованием позитивного резиста (PMMA):

а – электронно-лучевое экспонирование пленки резиста, б – проявление резиста, в – осаждение металла, г – взрывное удаление резиста и металла на его поверхности

На этапе подготовки маски пленка резиста экспонируется за один проход электронным лучом, после чего следует его проявление в соответствующих химических реагентах. Затем производят осаждение пленки металла. При этом атомы и молекулы металла должны поступать к поверхности подложки в направлениях, близких к нормали. Это необходимо для того, чтобы пленка металла формировалась исключительно на подложке в окнах резистивной маски и на поверхности резиста. Подготовленные таким образом структуры подвергают химической обработке в активном органическом растворителе, например, в ацетоне, для удаления неэкспонированных участков резиста и находящейся на них пленки металла. Оставшаяся пленка металла на подложке полностью повторяет рисунок экспонированных областей. Созданные таким образом металлические области могут быть использованы как в качестве элементов нанoeлектронных приборов, так и в качестве маски для

последующего профилирования нижележащих диэлектрических и полупроводниковых пленок.

Техника и технология электронно-лучевой литографии постоянно совершенствуются. Тем не менее они еще не готовы для широкого использования в массовом производстве. Основным сдерживающим фактором остается невысокая скорость обработки подложек большого диаметра. Одним из подходов, решающих эту проблему, является применение многопучковых электронных пушек, работающих параллельно. Другим перспективным направлением является экспонирование резистов низкоэнергетическими электронами, инжектируемыми с острия сканируемых зондов.

3.2. Профилирование резистов сканирующими зондами

Сканирующие зонды могут быть использованы как для электронной, так и для механической модификации резистивных пленок. В случае электронного воздействия точечный зонд (обычно это зонд атомного силового микроскопа) используется как источник низкоэнергетических электронов. В качестве резистов используются те же материалы, что и для электронно-лучевой литографии.

Для электронного профилирования резистов в атомном силовом микроскопе зонд должен эффективно инжектировать электроны. Поэтому на обычные «коммерческие» зонды, изготовленные или покрытые нитридом кремния, наносят слой металла, например золота. При бесконтактном режиме сканирования на зонд подается отрицательное напряжение величиной 5–20 В. В процессе сканирования зазор зонд-подложка и поток электронов с зонда поддерживают постоянными. Таким образом возможно создавать рисунок с размерами элементов 30 нм и менее на резистивной пленке толщиной 60–70 нм.

Использование низкоэнергетических электронов для экспонирования резистов исключает их обратное рассеяние от границы резист-подложка и значительно уменьшает генерацию вторичных электронов. Эти два фактора существенно улучшают разрешение зондового метода электронного экспонирования в сравнении с традиционной высокоэнергетической электронно-лучевой литографией. Бесконтактные зонды легко интегрируются в многозондовые головки, в которых высота расположения каждого зонда регулируется индивидуально, что создает перспективы наращивания производительности таких систем путем параллельной обработки.

Зонд атомного силового микроскопа, работающего в контактном режиме, может быть использован как для механической модификации пленки резиста с последующим его проявлением и травлением через образовавшуюся маску, так и для прямого удаления материала, обычно металла, царапанием. В этом случае зонд используется как точечный инструмент для прецизионного формирования канавок в резистивной или металлической пленке на поверхности подложки. Прямая механическая обработка может быть осуществлена с высокой

точностью, однако не всегда удается получить стенки канавок с приемлемым качеством из-за их неровности.

3.3. Нанопечать

Это новое направление в литографических процессах, сочетающее простоту, низкую стоимость, достаточно высокую производительность и нанометровое разрешение. Используется два подхода. В одном из них, который получил название *чернильная печать*, материал резиста в виде чернил наносится на эластичный штамп с требуемым рисунком и затем механически отпечатывается на подложке. Другой, использующий механическое вдавливание жесткого штампа в полимерную пленку резиста при повышенной температуре, получил название *тиснение*. Поскольку перенос изображения осуществляется без применения какого-либо излучения, оба подхода свободны от ограничений, связанных с дифракцией и рассеянием.

Процесс *чернильной печати* схематично представлен на рис. 3.3.

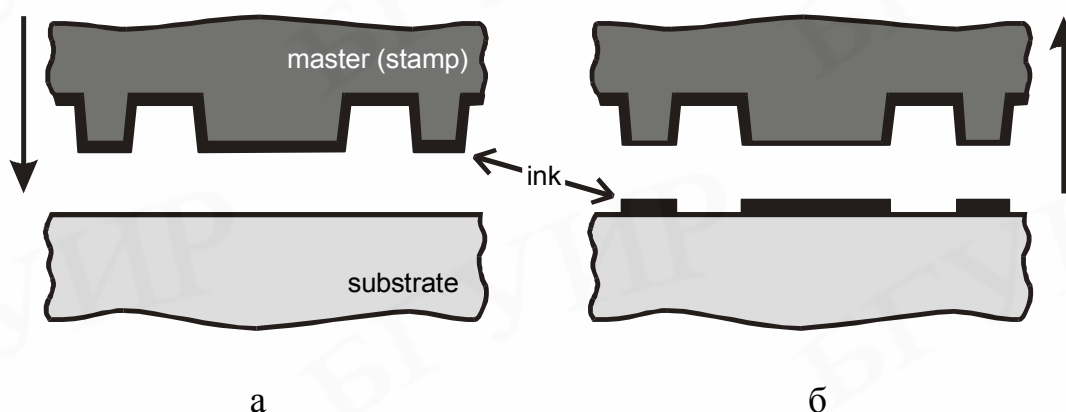


Рис. 3.3. Чернильная печать:

а – штамп, покрытый чернилами из самоупорядочивающегося мономера, и подложка перед печатью; б – рисунок самоупорядоченной пленки, оставшейся на поверхности подложки после удаления штампа

Эластичный штамп покрывают чернилами и прижимают к подложке. Состав чернил выбирают таким образом, чтобы они при контакте с подложкой образовывали на ней мономолекулярную пленку с самоупорядоченной структурой. Эта пленка, нанесенная в соответствии с поверхностным рисунком штампа, используется затем в качестве маски при проведении травления и поверхностных реакций.

Эластичный *штамп* обычно изготавливают из *полидиметилсилоксана (ПДМС)*. В качестве *чернил* подходит *тиол и его производные*. Некоторыми технологическими проблемами в реализации метода чернильной печати являются подгонка рисунка, диффузионное расплывание чернил и деформация штампа.

Механические напряжения, прикладываемые к штампу, отрицательно сказываются на подгонке и совмещении рисунка, в особенности при многократной печати. Более того, термическое расширение эластомера, из которого изготовлен штамп, приводит к тому, что даже незначительные флуктуации температуры окружающей среды изменяют размеры элементов на штампе. Этот эффект удается устранить, используя штампы не из сплошного эластомера, а из пленки эластомера толщиной до 10 мкм, нанесенной на жесткое основание, например на кремниевую подложку.

Диффузионное размытие чернильного рисунка происходит во время контакта штампа с подложкой. Оно сложным образом контролируется конкуренцией между диффузией в газовой фазе, движением молекул, физически и химически адсорбированных на поверхности подложки. Подавление диффузии способствует улучшению разрешения. Для этого лучше всего подходят чернила из тяжелых молекул. Тиол обеспечивает разрешение на уровне 100 нм.

Идея создания резистивной маски *тиснением* состоит в том, что твердый штамп вдавливается в пленку резиста при повышенной температуре и затем удаляется из нее. Этот процесс проиллюстрирован на рис. 3.4.

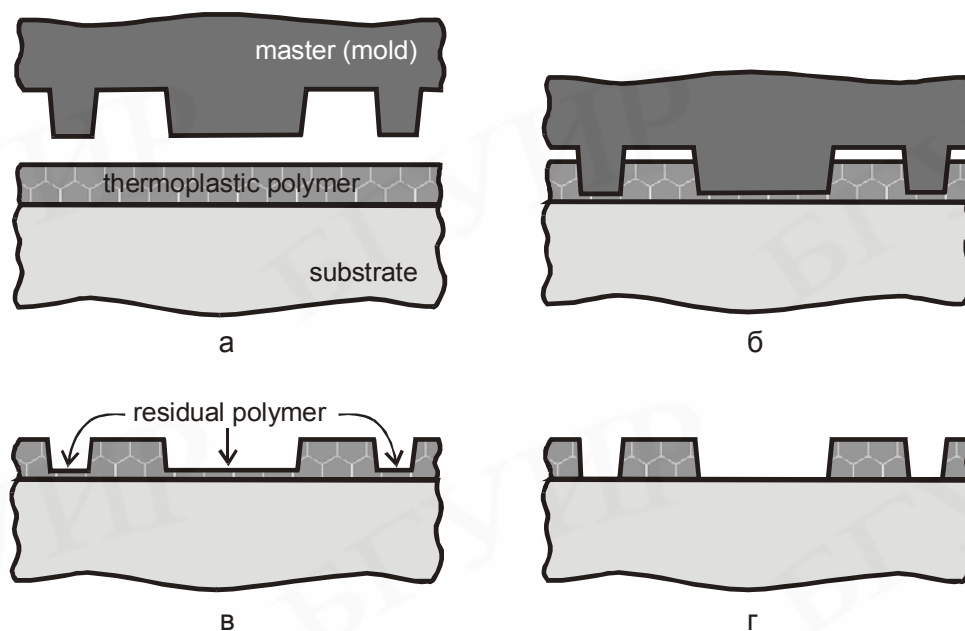


Рис. 3.4. Печать тиснением:

- а – подложка с пленкой полимерного резиста на поверхности перед печатью;
- б – печать, в – профилированная пленка резиста с остатками материала резиста в окнах,
- г – травление остатков материала резиста в окнах

Поверхность штампа имеет рисунок требуемых окон в резистивной пленке. Она покрыта тонким слоем соединения, предотвращающего прилипание штампа к пленке в процессе тиснения. В качестве материала

резистивной пленки выбирают термопластичный полимер. Подложку, покрытую пленкой такого полимера, нагревают до температуры размягчения (температура перехода в стеклообразное состояние), после чего в нее вдавливают штамп. Время нагрева и продолжительность вдавливания составляют до нескольких минут. После этого всю систему охлаждают ниже точки размягчения полимера и отделяют штамп от пленки. Остатки полимера в окнах удаляют травлением в кислородной плазме или химическим растворением. Профилированную таким образом пленку резиста используют в качестве маски для последующего травления материала подложки или же для взрывной литографии.

Наиболее часто используемым полимером для тиснения является РММА, материал, традиционно применяемый в качестве резиста для электронно-лучевой литографии. Температура его размягчения составляет около 105 °С, обеспечивая хороший рисунок при тиснении при 190–200 °С. Разъединение штампа и подложки проводят после охлаждения до 50 °С. Разрешение достигает 10 нм.

Общей чертой методов нанопечати является то, что в них механически репродуцируется рисунок штампа. Поэтому рисунок на самом штампе должен изготавливаться с использованием самых высокоразрешающих технологий, например, электронно-лучевой литографии или сканирующих зондов. В технологии нанопечати штамп эквивалентен фотомаске в традиционной проекционной фотолитографии. Поэтому при промышленном использовании этого метода возможно применение таких же, как и в проекционной литографии, устройств пошагового экспонирования – степеров.

3.4. Сравнение нанолитографических методов

Возможности различных литографических процессов, пригодных для создания резистивных масок с размерами элементов в диапазоне 10–1000 нм, показаны на рис. 3.5, где координатами являются разрешение и скорость экспонирования.

Если при создании нанoeлектронных приборов разрешающая способность литографии имеет принципиальное значение для воспроизводимого формирования элементов с требуемыми нанометровыми размерами, то скорость экспонирования – это ключевая характеристика пригодности литографического процесса для массового производства. С точки зрения эффективности производства производительность этого процесса должна быть более 50 подложек/ч, что предполагает скорость экспонирования не менее 1 см²/с. Этот критический барьер отмечен на рисунке для сравнения различных литографических методов.

Оптическая литография с типичными скоростями экспонирования 10–100 см²/с полностью удовлетворяет требованиям массового производства. Однако по разрешающей способности она имеет существенные ограничения на минимальный воспроизводимый размер элемента, что главным образом связано

с длиной волны излучения, используемого для экспонирования резистов. Повышение разрешающей способности и соответствующее уменьшение критических размеров формируемых элементов в этой группе методов идет по пути уменьшения длины волны излучения. Это использование G-линии (436 нм) и I-линии (365 нм) ртути, излучения эксимерных лазеров: *KrF* (248 нм), *ArF* (197 нм), *F₂* (157 нм). При этом достижимый минимальный размер составляет 100 нм. Дальнейшее уменьшение до 50 нм представляется физически возможным, что требует существенного прогресса в технологии создания резистивных масок и повышения чувствительности фоторезистов с высоким разрешением.

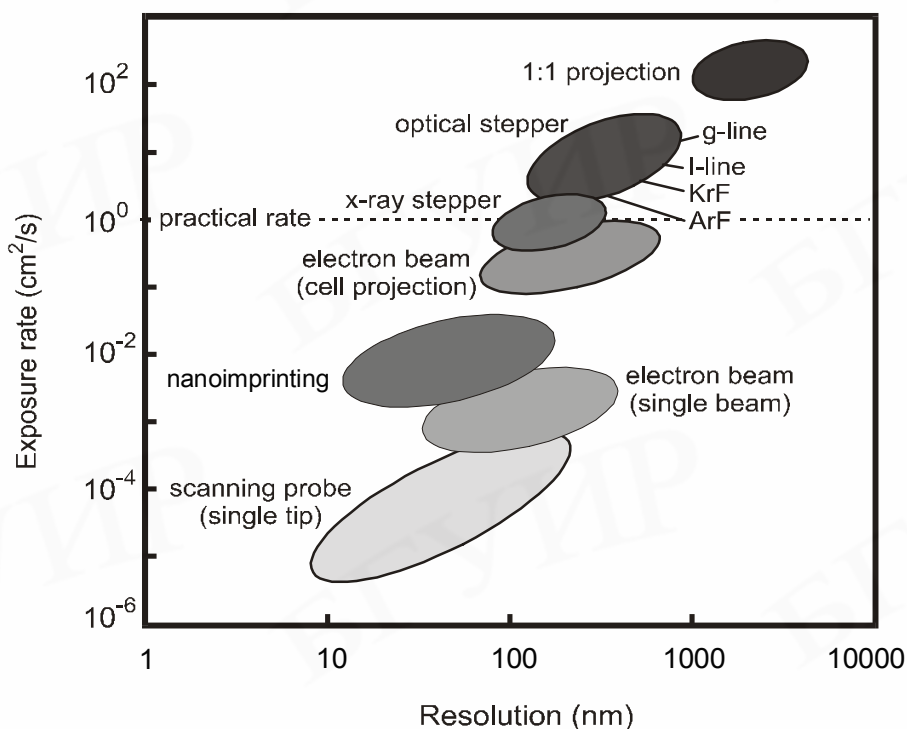


Рис. 3.5. Соотношение между разрешением и скоростью экспонирования при различных литографических методах

Фотолитография в глубоком ультрафиолете является естественным развитием оптической литографии с применением коротковолнового излучения. Для этих целей применяется синхротронное излучение и излучение плазменных лазерных источников. Они обеспечивают формирование элементов размерами до 100 нм и могут быть усовершенствованы для создания 30 нм-элементов. Несмотря на физические преимущества, использование синхротронного излучения не находит широкого технологического применения в полупроводниковой электронике из-за сложности, энергоемкости и громоздкости синхротронов. Плазменные лазерные источники во многом

лишены этих недостатков, что делает их более перспективными для практической нанолитографии.

Рентгеновская литография, использующая излучение с длиной волны около 1 нм, представляет собой последнюю ступень на пути уменьшения длины волны экспонирующего электромагнитного излучения для литографии. При этом в отсутствие подходящей рентгеновской оптики приходится вести прямое экспонирование (1:1). Достаточную для практических целей интенсивность рентгеновского излучения получают в синхротронах и с помощью плазменных лазерных источников. Достижимые минимальные размеры составляют 50–70 нм. Преимуществом рентгеновской литографии является возможность использования однослойных резистивных масок и высокая воспроизводимость. Недостатки же аналогичны тем, которые отмечены выше для литографии в глубоком ультрафиолете.

Электронно-лучевая литография является наиболее подходящей основой для массового производства наноструктур. С использованием одиночного луча она обеспечивает скорости экспонирования 10^{-3} – 10^{-2} см²/с, а в режиме модульного экспонирования – на два-три порядка выше. Типичное разрешение составляет 30 нм с возможностью опуститься до 5 нм при использовании неорганических резистов. Основным недостатком является невысокая производительность, которая определяется плотностью электронного тока и чувствительностью резиста. Повышение плотности тока в электронном луче помимо технических ограничений имеет и физические ограничения. При высоких плотностях тока взаимодействие между электронами приводит к внутреннему расширению луча, которое пропорционально $I^{2/3}$, что ухудшает разрешение. Для приемлемой производительности необходимы резисты с порогом чувствительности ниже 10 мКл/см². Чувствительность к вариациям экспозиционной дозы и глубины фокуса (деформации маски) намного меньше, чем в оптической литографии.

Ионно-лучевая литография по своим технологическим принципам близка к электронно-лучевой литографии. Она используется для экспонирования резистов толщиной до 20 нм. Ионы могут также использоваться для безмасочного создания рисунка элементов интегральных схем прямой модификацией свойств материала подложки. Установки для ионно-лучевой обработки материалов имеют приемлемые скорости экспонирования. Сравнивая эффективность экспонирования резиста ионами и электронами одного энергетического диапазона – 50–100 кэВ, следует отметить, что ионы полностью передают свою энергию резистивному слою, а электроны проходят глубже в подложку. Это ведет к существенным отличиям в пороговой чувствительности резистов, которая ниже для ионного экспонирования. Между тем, процесс последовательного экспонирования ионным лучом остается слишком медленным для массового производства.

Нанопечать является многообещающей технологией литографии, хотя необходимы дополнительные исследования, прежде чем она могла бы полноправно войти в промышленное производство. Одним из сдерживающих

факторов остается сравнительно большое время обработки одной подложки, что связано с необходимостью ее нагрева и охлаждения в контакте со штампом, хотя имеются определенные резервы для интенсификации этого процесса.

Литография сканирующими зондами дает наиболее высокое разрешение, обеспечивая возможность манипулирования отдельными атомами. Типичное же разрешение лежит в пределах 30–50 нм. Основным недостатком этой группы методов является низкая скорость экспонирования одиночным зондом. Решение этой проблемы может быть осуществлено параллельным экспонированием с использованием многозондовых устройств с независимым управлением каждым зондом.

Для обеспечения приемлемой производительности количество зондов, интегрированных в одной головке, должно составлять 10^4 – 10^6 . Положение каждого зонда относительно поверхности подложки должно задаваться индивидуально. Несмотря на существующие практические проблемы, формирование рисунка наноразмерных элементов интегральных микросхем с использованием сканирующих зондов рассматривается как наиболее перспективное направление с потенциальными возможностями для массового производства.

В заключение следует отметить, что имеющиеся нанолитографические методы обеспечивают разрешение в пределах 10–100 нм, чего вполне достаточно для создания большинства нанoeлектронных приборов. Однако производительность методов должна быть повышена для соответствия уровню требований промышленного производства.

4. Саморегулирующиеся процессы

Саморегулирование является одной из наиболее общих закономерностей в природе. Оно осуществляется различными путями, но всегда с одной общей целью – обеспечить наибольшую устойчивость системы. В нанотехнологии **самоупорядочение** и **самосборка**, обсуждаемые ниже, получили практическое применение.

4.1. Самоупорядочение

Самоупорядочение – это процесс адсорбции и специфического расположения молекул на твердой поверхности. Его движущей силой является хемосорбция, которая в особенности проявляется в высокоэнергетических реакциях между адсорбентом и адсорбирующей поверхностью. В отличие от сильного взаимодействия между адсорбируемой молекулой и поверхностью, взаимодействие между самими молекулами остается слабым. В органическом и неорганическом мире существует большое количество примеров самоупорядочения.

Пленки мономолекулярной толщины, образовавшиеся по механизму самоупорядочения, имеют очень низкую плотность дефектов, достаточно

стабильны и механически прочны. Их используют в качестве трафарета в литографических процессах. При этом нанометровое разрешение достигается с использованием сканирующих зондов в сканирующем туннельном или атомном силовом микроскопе.

Молекулярные блоки для самоупорядочения должны содержать **три основные функциональные группы** – группу, прикрепляющую их к поверхности, промежуточную группу и поверхностную функциональную группу. Эти группы не являются взаимозаменяемыми. Так, функции позиционирования и распознавания лучше реализуются с использованием органических групп, нежели неорганических, хотя электронные свойства последних изучены более глубоко. Комбинирование различных по составу групп постоянно рождает новые формы самоупорядочения.

В качестве групп, прикрепляющих весь молекулярный блок к поверхности подложки, чаще всего используют силаны $RSiX_3$ ($R = CH_3, C_2H_5, \dots$), для того чтобы прикрепиться к гидроксильным (OH) группам, которые обычно покрывают поверхность кремния и другие, технологически важные, поверхности. В качестве X компонента, замещающего водород в силане, используются метокси-группы, хлор или их смесь. Состав прикрепляющей группы существенно влияет на упорядоченное расположение адсорбированных молекул и на плотность их упаковки. Например, для поверхности арсенида галлия и золота хорошие результаты дает тиол (RSH).

Промежуточная группа влияет на взаимодействие всего хемосорбированного молекулярного блока с обрабатывающим ее инструментом. Отдаление поверхностной функциональной группы от подложки при увеличении размеров промежуточной группы (например, мультиплицируя CH_2 -группы) позволяет располагать зонд ближе к пленке и тем самым понижать дозу экспонирования и пороговое напряжение. Фенильные группы, обладая определенной проводимостью, хорошо подходят в качестве промежуточных групп при электронном экспонировании зондом сканирующего туннельного микроскопа.

Поверхностные функциональные группы определяют свойства «новой» поверхности. Например, аминовые группы (NH_2) могут быть использованы как места для прикрепления определенных молекул. Галогены (хлор, йод и др.) имеют большие сечения электронного захвата, что облегчает десорбцию галогенсодержащих фрагментов. Их последующая обработка может осуществляться с целью замены галогенных групп более активными. Поверхности, покрытые алкильными группами, инертны и гидрофобны. По химической активности они идентичны парафину. Ввиду этого они хорошо подходят для маскирования при жидкостном травлении и ограниченно – при сухом травлении.

Процесс, иллюстрирующий использование самоупорядочения для создания нанометровых элементов на кремниевой подложке, показан на рис. 4.1.

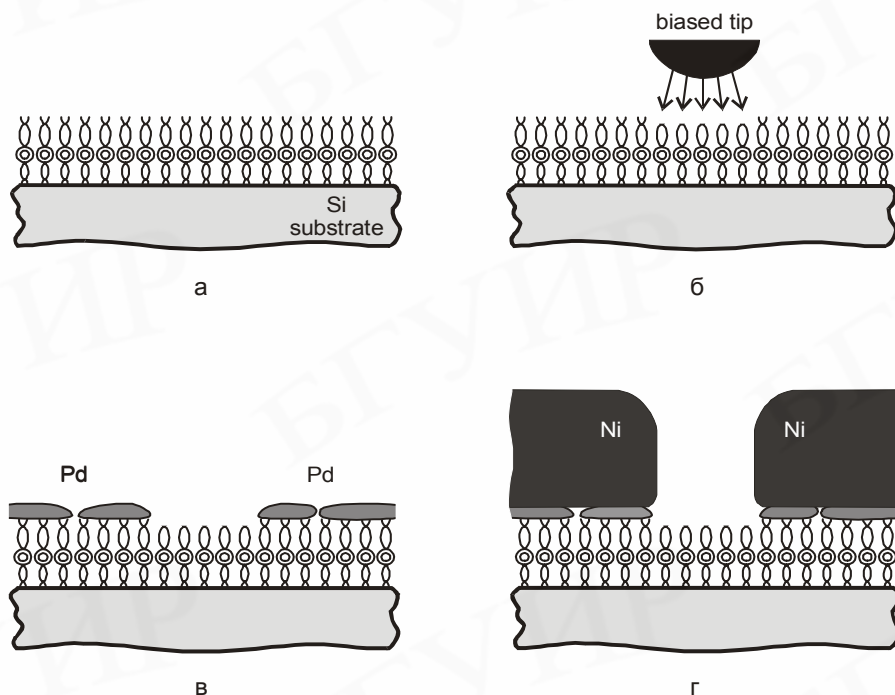


Рис. 4.1. Формирование наноразмерного рисунка с использованием самоупорядочивающейся мономолекулярной пленки [1]:

а – осаждение мономолекулярного слоя; б – создание рисунка зондом сканирующего туннельного микроскопа; в – осаждение палладиевого катализатора; г – осаждение никеля

Перед нанесением пленки кремниевую подложку очищают и пассивируют водородом в растворе HF . Затем ее окунают в раствор органосиланового мономера и высушивают, с тем, чтобы сформировать на ее поверхности пленку мономолекулярной толщины, состоящую из молекул, один конец которых закрепляется на подложке, а другой образует новую поверхность. Среди подходящих для этих целей органосиланов – октадецилтрихлоросилан $C_{18}H_{37}Cl_3Si$, фенэтилтриметоксисилан $C_6H_5CH_2CH_2(CH_3O)_3Si$, хлорометилфенилтриметоксисилан $ClCH_2C_6H_3(CH_3)_3Si$, хлорометилфенэтилтриметоксисилан $ClCH_2C_6H_3CH_2CH_2(CH_3O)_3Si$ и другие аналогичные соединения. Созданную мономолекулярную пленку, типичная толщина которой составляет порядка 1 нм, обрабатывают по требуемому рисунку низкоэнергетическими электронами, инжектируемыми с зонда сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Напряжение при этом выбирают в пределах 2–10 В, в зависимости от конкретного состава пленки, задаваемого главным образом поверхностными группами, и от пассивации поверхности подложки. После этого образец окунают в раствор с коллоидными частицами палладия, которые прикрепляются к необлученным областям пленки. Затем образец снова высушивают и помещают в ванну для электролитического осаждения никеля. Островки палладия на поверхности служат каталитическими центрами для осаждения никеля. За счет бокового роста никеля промежутки между

палладиевыми островками заполняются, и образующаяся толстая пленка никеля имеет сплошную бездефектную структуру. Созданную таким образом профилированную металлическую пленку используют в качестве маски при последующем травлении. Практически достижимое разрешение составляет 15–20 нм, хотя с теоретической точки зрения предельный минимальный размер элемента интегральной микросхемы ограничивается размером используемых для самоупорядочения молекул.

4.2. Самосборка в объемных материалах

Самосборка – это определенное расположение взаимодействующих атомов в твердом теле. Спонтанная самосборка (самоорганизация), происходящая в объеме и на поверхности твердого тела, является эффективным нанотехнологическим средством, которое обеспечивает создание квантовых шнуров и квантовых точек.

Движущей силой самоорганизующихся процессов является стремление атомной системы принять конфигурацию, соответствующую минимуму ее потенциальной энергии. Из таких процессов в твердых телах наиболее значимым и часто используемым является процесс спонтанной кристаллизации. Кристаллическое состояние вещества является более устойчивым, чем аморфное. Поэтому любая аморфная фаза предрасположена к кристаллизации. Закономерности этого процесса определяются как индивидуальными физико-химическими свойствами самой среды, в которой он протекает, так и внешними условиями, в которых эта среда находится. Главной характеристикой среды является температура.

Образование кристаллических зародышей понижает энергию системы на $\Delta g = g_{am} - g_{cr}$, где кристаллическая фаза характеризуется энергией g_{cr} , а аморфная энергией g_{am} . Этому снижению энергии противостоит увеличение поверхностной энергии растущих зародышей. Для Δg , рассчитываемого на единицу объема новой фазы, появление зародышей с радиусом r и удельной поверхностной энергией σ^* приводит к общему изменению свободной энергии системы на величину

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - 4/3\pi r^3 \Delta g. \quad (4.1)$$

Изменение свободной энергии происходит с ростом размера (радиуса) зародыша немонотонно, как это показано на рис. 4.2.

Образование поверхности зародышей требует совершения работы над системой, в то время как формирование кристаллического объема зародышей освобождает энергию в системе. Изменение свободной энергии имеет максимум для кластера с критическим радиусом

$$r_{cr} = 2\sigma^*/\Delta g. \quad (4.2)$$

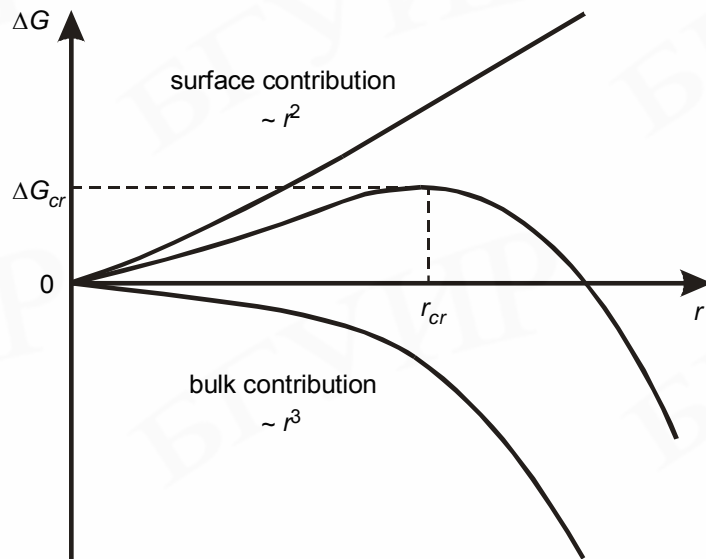


Рис. 4.2. Изменение свободной энергии кристаллического зародыша в зависимости от его радиуса

Образование кластеров с радиусом меньше критического требует положительного изменения свободной энергии, и система в таких условиях оказывается нестабильной. При этом существует некоторое динамически равновесное количество таких кластеров. Кластеры с размером больше критического имеют благоприятные энергетические условия для роста. Скорость зарождения кристаллитов v_n пропорциональна концентрации зародышей с критическим размером и скорости, с которой эти зародыши образуются:

$$v_n \sim \exp(-\Delta G_{cr}/k_B T) \exp(-E_a/k_B T), \quad (4.3)$$

где ΔG_{cr} – свободная энергия образования критического зародыша, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Член $\exp(-E_a/k_B T)$ представляет вклад диффузии атомов в зарождение и последующий рост зародышей. Он характеризуется энергией активации E_a . Поскольку ΔG_{cr} обратно пропорционально T^2 , скорость зародышеобразования изменяется как $\exp(-1/T^3)$. Очевидно, что зарождение каждой определенной фазы происходит в узком температурном интервале, ниже которого ничего не происходит, а выше реакции протекают чрезвычайно быстро.

Спонтанная кристаллизация широко используется для создания структур с квантовыми точками без использования литографических методов. Этим методом формируют нанокристаллиты в неорганических и органических материалах.

Нанокристаллиты в неорганических материалах

В качестве неорганических матриц для создания полупроводниковых нанокристаллов используют различные плотные и пористые стекла, ионные кристаллы, цеолиты, композиционные материалы, созданные ионной имплантацией или кластерным осаждением.

Нанокристаллиты, встроенные в **плотные стекла**, выращивают проводя диффузионно-контролируемые процессы, коммерчески применяемые для создания цветных фильтров и фотохромных стекол. Для этого обычно используют силикатные или боросиликатные стекла. Зарождение и рост кристаллитов в этих системах происходит вследствие фазовых превращений в пересыщенном вязком растворе. Процесс контролируется диффузией примесей, растворенных в материале, и реализуется в интервале температур $T_{\text{glass}} < T < T_{\text{melt}}$, где T_{glass} – температура перехода в стеклообразное состояние, а T_{melt} – точка плавления материала матрицы. Реальные температуры формирования нанокристаллитов в стеклах варьируются от 550 °С до 700 °С в зависимости от желаемого размера кристаллитов и материала матрицы.

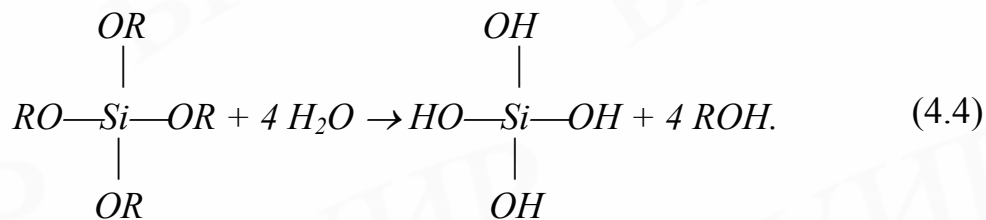
Распределение кристаллитов по размерам обычно имеет гауссову форму на ранних стадиях формирования и роста. Диффузионно-контролируемые процессы используются для формирования нанокристаллитов полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и $A^I B^{VII}$ с размером 1–10 нм в стеклянных матрицах.

Другой метод создания нанокристаллитов в неорганических материалах использует золь-гель-технология, применяемую для получения **пористых стекол**. Раствор коллоидных частиц в жидкости называют **золею**. Коллоидные частицы – это твердые частицы размером 1–100 нм. **Гель** представляет собой сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров. Его рассматривают как промежуточное между жидким и твердым состоянием. Это так называемое жидкообразное твердое состояние. **Образование геля из золя** обусловлено химическими превращениями в жидкой коллоидной системе, приводящими к образованию сетки или каркаса и придающими ей определенные свойства твердого тела. Эти превращения положены в основу **золь-гель-технологии** формирования тонких пленок из жидких эмульсионных композиций. Пленкообразующая жидкая композиция наносится на поверхность подложки и при последующей термообработке в процессе золь-гель-превращений переходит в твердое состояние.

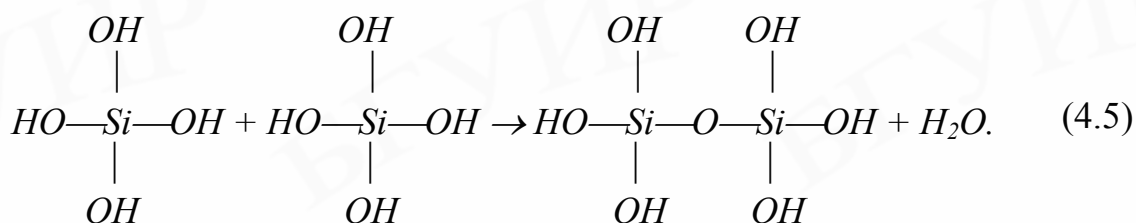
Наиболее подходящими реагентами для таких превращений являются **алкоксисоединения кремния**. Их обобщенная формула имеет вид $Si(OR)_4$, где R это CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , и т.д. Аналогичные органические соединения других элементов также применимы для формирования пленок по золь-гель-технологии. Из указанных кремнийорганических соединений чаще всего используется тетраэтилортосиликат (ТЭОС) $Si(OC_2H_5)_4$, называемый также тетраэтоксисиланом.

В исходном состоянии, а также в органических растворителях, указанные соединения полимерных цепочек не образуют. Для золь-гель-превращений необходимы молекулы воды или неорганические соединения с *ОН*-группами,

которые инициируют реакции гидролиза и поликонденсации. При гидролизе происходит замещение алкильной группы OR -группой



Образовавшиеся молекулы гидроокиси кремния ($Si(OH)_4$) взаимодействуют между собой, образуя цепочки, а из них и трехмерную сетчатую структуру, посредством $\equiv Si-O-Si \equiv$ связей. Происходит поликонденсация



Эти превращения происходят при относительно низких температурах – ниже $400^\circ C$. Структура образующегося геля определяется составом коллоидного раствора, типом и концентрацией катализатора, органическим растворителем и температурой проведения золь-гель-перехода. Однако ее общей характерной чертой является наличие пор размером менее 20 нм. Последующая обработка при более высокой температуре способствует удалению воды и других продуктов химических реакций из пор и уплотнению геля. Структурное уплотнение геля способствует спонтанному зарождению и росту кристаллической фазы. В зависимости от исходной композиции образующиеся кристаллиты могут быть образованы основным элементом (в рассматриваемом случае – кремнием), его оксидом, а также металлическими и полупроводниковыми примесями и соответствующими оксидами, если их соединения были использованы при приготовлении золя. Они квазиравномерно распределяются по толщине пленки.

Щелочно-галоидные **ионные кристаллы** ($NaCl$, KBr , KI), сильно легированные медью, используют в качестве матрицы для формирования нанокристаллитов ($CuCl$, $CuBr$, CuI). Для этого, например, в порошок $NaCl$ добавляют $CuCl$ до концентрации порядка 1 мол.% и из этой смеси традиционным методом выращивают кристаллы $NaCl$. Их последующая термообработка при $600^\circ C$ обеспечивает формирование кристаллитов $CuCl$ размером 2–5 нм.

Цеолиты – это кристаллические *Al-O-Si* материалы с регулярно расположенными порами порядка 1 нм. Синтез полупроводниковых материалов внутри этих пор обеспечивает создание периодических структур из полупроводниковых квантовых точек, образованных нанокристаллитами с близкими размерами. В цеолитах успешно создают нанокристаллиты *CdS*, *PbI₂* и германия. Ограничением использования цеолитов для формирования наноструктур является небольшой размер образцов – обычно не более 100 мкм в трех измерениях.

Композиционные материалы полупроводник-в-диэлектрике получают кластерным осаждением или ионной имплантацией. Их обычно используют для создания квантовых точек и квантовых пленок кремния и германия, встроенных в *SiO₂* или *CaF₂*.

В случае **кластерного осаждения** для формирования исходной пленочной композиции, состоящей из атомов/молекул полупроводника и диэлектрика, используется обычное химическое осаждение, электронно-лучевое или лазерное испарение, магнетронное распыление. Нанокристаллиты полупроводника зарождаются непосредственно в процессе нанесения пленки, если температура подложки поддерживается достаточно высокой для инициирования кристаллизации. Последующая термообработка нанесенной пленки при более высокой температуре обычно ставит своей целью увеличение размеров зародившихся кристаллитов или в случае слоистой структуры используется для коалесценции малых кристаллитов и образования сплошного слоя.

Применение **ионной имплантации** для создания самоорганизующихся наноструктур отличается от кластерного осаждения только на этапе приготовления исходной композиции. Эта операция осуществляется внедрением ионов кремния или германия в пленку *SiO₂*. Имплантированные атомы полупроводника неравномерно распределены по толщине пленки – их концентрация максимальна на глубине, соответствующей проецированному пробегу ионов с выбранной энергией. Последующая термообработка имплантированных образцов, как и в случае кластерного осаждения, производится для формирования кристаллитов требуемого размера. Применение ионной имплантации обеспечивает создание квантовых точек в виде нанокристаллитов и квантовых пленок в виде наноразмерных слоев, встроенных в *SiO₂*. Возможно применение этого подхода и для других диэлектриков.

Нанокристаллиты в органических материалах

Нанокристаллиты полупроводников $A^{II}B^{VI}$ могут быть выращены в органическом окружении, используя методы, основанные на химии металлорганических соединений и химии полимеров.

Один из таких методов использует коллоидные растворы. Основной проблемой при этом является предотвращение быстрой агломерации коллоидных частиц, для чего в жидкие органические растворы солей металла и галогеносодержащих соединений добавляют стабилизирующий агент.

Приготовленные таким образом растворы наносят на поверхность кристаллов и подвергают термообработке (обычно не выше 200 °С). Преципитация коллоидных частиц приводит к образованию нанокристаллитов, размер которых определяется температурой, скоростью перемешивания реагентов и концентрацией стабилизатора. Полимер может выполнять одновременно и функции материала матрицы, и функции стабилизатора. В качестве полимерной основы используют поливиниловый спирт и полиметилметакрилат (РММА). В отношении дефектности и качества поверхности кристаллитов органические матрицы дают лучший результат, чем неорганические, однако разброс размеров нанокристаллитов в них больше.

4.3. Самосборка при эпитаксии

При осаждении одного материала на подложку из другого материала возможно три варианта формирования поверхностных структур. Они показаны на рис. 4.3.

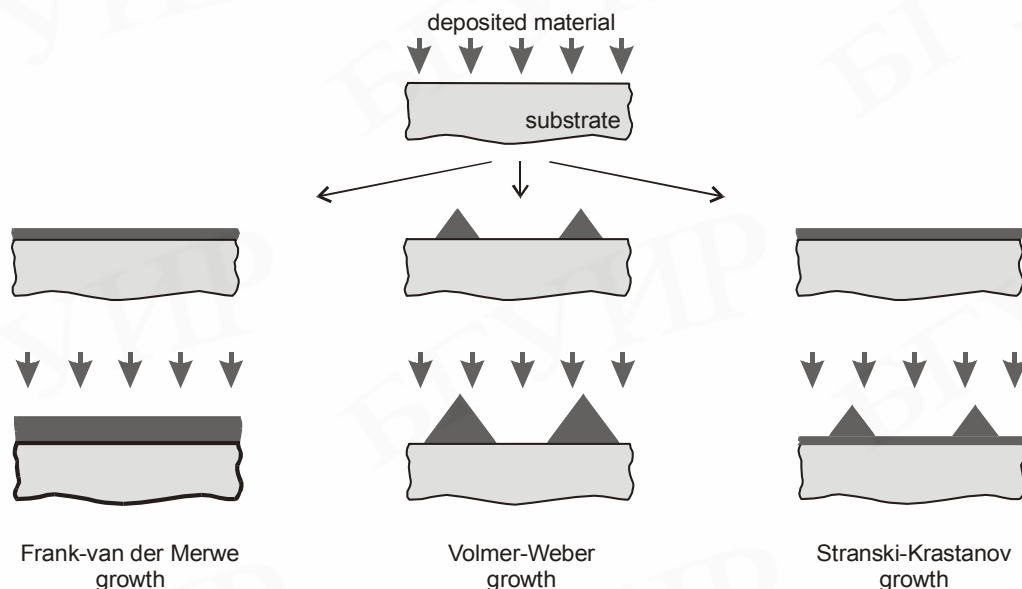


Рис. 4.3. Режимы роста тонких пленок

Это послойный рост сплошной пленки (двухмерный рост) в режиме, называемом модой **Франка–Ван-дер-Мерве**, образование и рост островков (трехмерный рост) – мода **Волмера-Вебера**, и комбинированный режим – мода **Странского-Крастанова**, когда изначально пленка растет послойно, а затем трансформируется в островковую структуру. Режим (мода) формирования поверхностных структур определяется **рассогласованием** параметров решеток подложки и наносимого материала, а также соотношением поверхностной энергии и энергии границы раздела этих материалов. Важно отметить, что все энергетические аргументы справедливы для равновесного состояния системы. Формирование же эпитаксиальных пленок происходит в условиях,

отличающихся от равновесных, что затрудняет их анализ и интерпретацию по энергетическим критериям. Кинетические эффекты, контролируемые температурой подложки и скоростью осаждения материала, существенно влияют на режим формирования поверхностных структур. Тем не менее, энергетические соображения, рассматриваемые ниже, полезны для многих практических случаев, поскольку, по крайней мере, предсказывают поведение различных систем в равновесных и квазиравновесных условиях.

В системе, образованной материалами с *согласованными* параметрами решеток, режим роста определяется только соотношением поверхностной энергии и энергии границы раздела. Если сумма поверхностной энергии эпитаксиальной пленки и энергии границы раздела меньше, чем поверхностная энергия подложки, (осаждаемый материал смачивает подложку), имеет место послойный рост пленки в режиме Франка–Ван-дер-Мерве. При этом формируются однородные когерентные псевдоморфные и напряженные сверхрешетки. Этот режим пригоден также для создания самоорганизующихся квантовых шнуров на вицинальных поверхностях кристаллов. *Вициальными* называют поверхности, которые не являются равновесными для данного кристалла (теорема Вульфа). Обычно это поверхности, слегка разориентированные относительно низкоиндексных плоскостей кристалла – на практике чаще всего используют разориентацию относительно (001) и (311) плоскостей. Рис. 4.4 иллюстрирует основные этапы формирования методом самосборки встроенных квантовых шнуров с использованием вициальной поверхности кристалла.

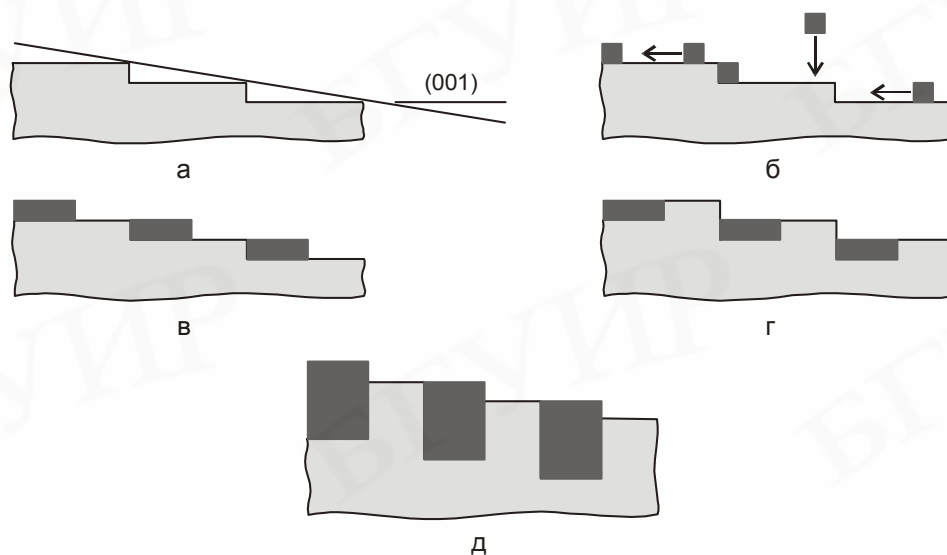


Рис. 4.4. Создание квантовых шнуров самосборкой

в процессе эпитаксиального роста на вициальной поверхности:

- а – подготовленная вициальная поверхность; б – нанесение материала шнура;
- в – нанесение половины монослоя материала шнура; г – добавление материала подложки до полного монослоя; д – встроенный квантовый шнур, созданный повторением в и г

Подготовленная вицинальная поверхность состоит из равнодистанционно расположенных террас, плоскость которых совпадает с одной из низкоиндексных плоскостей кристалла. Высота каждой террасы соответствует одному моноатомному слою. Создание квантовых шнуров начинают с нанесения материала, из которого будет формироваться шнур. Температуру подложки выбирают таким образом, чтобы обеспечить достаточную диффузионную подвижность атомов наносимого материала на поверхности подложки. Осажденным атомам энергетически более выгодно прикрепляться к ступеньке террасы, нежели находиться на ее поверхности. Количество наносимого материала составляет лишь долю от той величины, которая необходима для покрытия подложки сплошным моноатомным слоем. Это необходимо для того, чтобы оставить место на террасе для заполнения материалом подложки, что и делается после прекращения подачи материала шнура. Нанесение материала подложки продолжают до полного восстановления террас, которые при этом становятся на один моноатомный слой толще. Нанесение материала шнура, а затем подложки повторяют несколько раз, обеспечивая, таким образом, создание квантового шнура, встроенного в подложку. Основной проблемой в практической реализации представленного подхода является волнообразный характер границ террас, что приводит к таким же волнообразным шнурам. Чтобы получить строго линейные шнуры, поверхность искусственно профилируют канавками, вдоль которых и происходит самоорганизованный рост (сборка) квантовых шнуров.

Однородные напряженные эпитаксиальные пленки начинают расти послойно, даже когда имеется рассогласование решеток наносимого материала и подложки. Накопление энергии в напряженном состоянии по мере увеличения толщины пленки неизбежно ведет к образованию островков, что понижает общую энергию в системе. Такие превращения происходят при эпитаксии в режиме Странского-Крастанова. При этом образуются самособирающиеся нанокристаллические эпитаксиальные островки на монокристаллической подложке. *Переход от двухмерного послойного роста сплошной пленки к трехмерному росту островков (2D→3D переход) имеет место, когда межатомные расстояния в кристаллической решетке осаждаемого материала больше, чем в решетке подложки.* Островковая структура энергетически более благоприятна для релаксации напряжений, нежели слоистая. Релаксация напряжений в двухмерном слое может осуществляться только в направлении, перпендикулярном плоскости этого слоя. В островке напряжения имеют возможность релаксировать как в самом островке, так и вокруг него.

Рассмотрим поведение общей энергии системы, образуемой рассогласованными кристаллическими решетками, в зависимости от продолжительности нанесения материала, полагая, что скорость нанесения материала мала для проявления динамических эффектов*. Изменение общей

* Представленная здесь модель, включая рис. 4.3 и 4.4, предложена в статье [2]

энергии для этого случая схематически показано на рис. 4.5. Материал, подвергающийся сжатию на подложке, наносится с постоянной скоростью вплоть до момента времени, обозначенного X. Различимы три основных периода, обозначенных А, В и С.

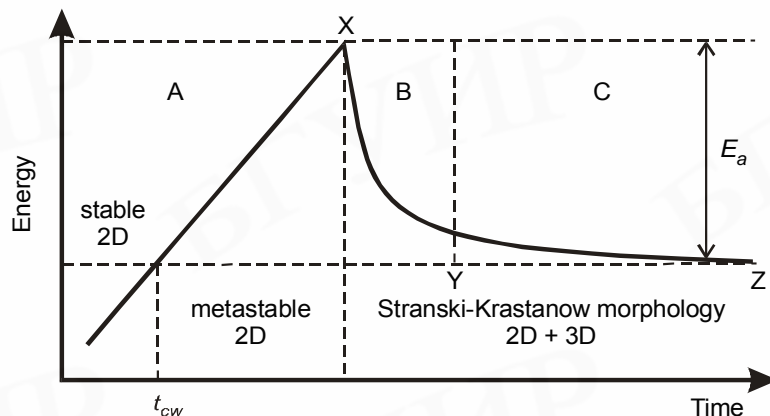


Рис. 4.5. Изменение во времени полной энергии эпитаксиальной структуры, растущей в режиме Странского–Крастанова [2]

В начальный период А послойным ростом формируется двухмерная эпитаксиальная пленка. Поверхность подложки идеально смочена наносимым материалом. Упругие напряжения линейно возрастают с увеличением объема нанесенного материала. В момент времени t_{cw} смачивающий слой достигает критической толщины, когда послойный рост становится метастабильным. При дальнейшем поступлении материала создаются суперкритические условия, в которых все еще сплошной эпитаксиальный слой готов к разрыву и переходу в режим роста трехмерных островков по механизму Странского-Крастанова. Временной диапазон существования метастабильного состояния определяется высотой энергетического барьера для этого перехода E_a .

Период В, представляющий $2D \rightarrow 3D$ -переход, т.е. фрагментацию суперкритического смачивающего слоя, начинается, когда накопленной упругой энергии становится достаточно для преодоления энергетического барьера этого перехода в момент времени X. Предполагается, что, уже начавшись, $2D \rightarrow 3D$ -переход может продолжаться без дальнейшего поступления материала, используя материал, запасенный в суперкритическом смачивающем слое. Период В включает две стадии – зарождение островков и их последующий рост. Флуктуации толщины пленки или напряжений по поверхности подложки приводят к зарождению островков в определенных местах. Толщина смачивающего слоя, при которой начинается спонтанное зарождение островков, зависит от рассогласования параметров решеток материалов, а также от наносимого материала и от анизотропии свойств подложки. Например, при эпитаксии германия на монокристаллическом кремнии это происходит, когда толщина германия превышает несколько

монослоев. Для контролируемого расположения островков в определенных местах подложки ее подвергают предварительной обработке для создания на ее поверхности неоднородностей, служащих центрами зарождения.

Стадия зарождения определяет поверхностную плотность островков. Образование первого сверхкритического зародыша немедленно приводит к фрагментации всего смачивающего слоя. Предполагаемое распределение напряжений в окрестности островка показано на рис. 4.6.

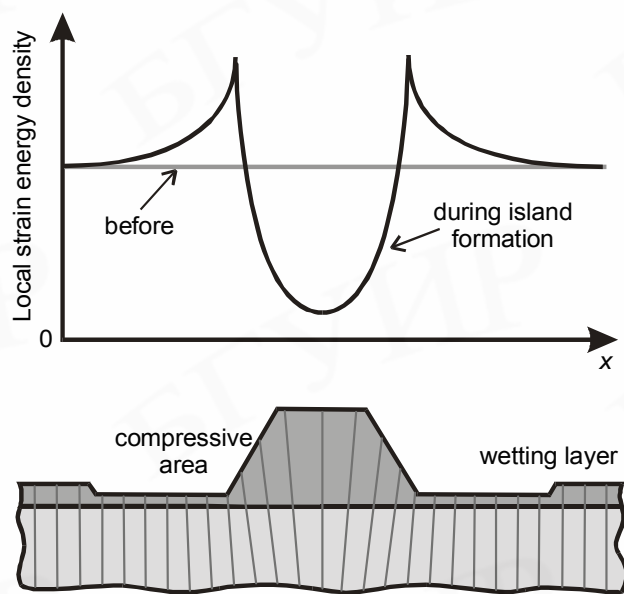


Рис. 4.6. Локальные напряжения на границе с подложкой и деформация решетки в когерентном островке [2]

Поверхность островка благоприятна для понижения напряжений, максимальная величина которых – у границы с подложкой. Благодаря релаксации напряжений в объеме островка, на поверхности они минимальны. Островок имеет монокристаллическую напряженную бездислокационную структуру.

Последующий рост островков стимулируется избытком материала в суперкритическом смачивающем слое, предшествовавшем фрагментации. Он характеризуется скоростями в десятки раз большими обычных скоростей роста при данной температуре. В процессе роста четко определяются низкоиндексные плоскости $\{11n\}$ ($n = 0, 1, \sim 3$), скорость роста на которых ограничена. В результате островки приобретают пирамидальную форму с $\{113\}$ или $\{110\}$ гранями или форму усеченных пирамид. Хотя растущие островки когерентны с подложкой, не исключено появление некогерентных островков и дислокаций несоответствия в островках на границе с подложкой, если скорость поступления материала на подложку слишком велика.

Дальнейший рост островков в пределах периода С происходит по механизму дозревания. Система уже растратила большую часть энергии, запасенной в упругих напряжениях. Разность в свободной энергии между большими и маленькими островками приводит к медленному росту больших островков за счет поглощения маленьких. Этот процесс контролируется поверхностной диффузией.

Эпитаксиальное осаждение в режиме Странского-Крастанова успешно используется для создания квантовых точек размером 2–40 нм из полупроводников $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $SiGe$, Ge . Они достаточно однородны по размеру. В них нет дислокаций несоответствия, поскольку благодаря трехмерной релаксации напряжений в окрестностях островка его высота может превышать критическую толщину для псевдоморфного роста. Разработано несколько методов для наномасштабного позиционирования мест зарождения островков, использующих эпитаксиальное осаждение в окна маски, созданной электронно-лучевой или зондовой литографией.

Предложены и безмасочные методы контролируемого создания центров зарождения островков зондом сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Один из них, используемый для формирования квантовых точек из $InAs$, показан на рис. 4.7.

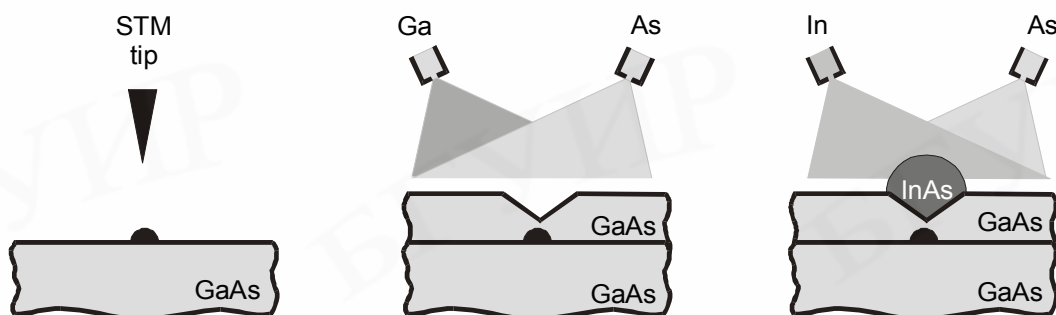


Рис. 4.7. Самосборка квантовых точек из $InAs/GaAs$, отмеченных зондом сканирующего туннельного микроскопа, в процессе эпитаксиального осаждения в режиме Странского–Крастанова [3]

Процедура начинается с нанесения материала с острия вольфрамового зонда на поверхность $GaAs$ подложки подачей на зонд нескольких импульсов напряжения. Сканируя зонд вдоль поверхности подложки, наноразмерные образования создают в местах желательного расположения квантовых точек.

Нанесенный материал должен быть стабилен в парах мышьяка при температурах до 610 °С, поскольку он действует в качестве наномаски при последующем эпитаксиальном осаждении $GaAs$. На начальных этапах эпитаксии $GaAs$ сформированные ранее nanoостровки остаются непокрытыми, однако при увеличении толщины осажденного $GaAs$ они постепенно закрываются за счет бокового роста над островком. Над островками образуются

пирамидальные впадины. Затем проводят эпитаксиальное осаждение *InAs*. Зарождение и рост самоорганизующихся островков из этого материала происходит исключительно в этих впадинах. На рис. 4.8 представлено СТМ-изображение сформированной таким образом наноструктуры.

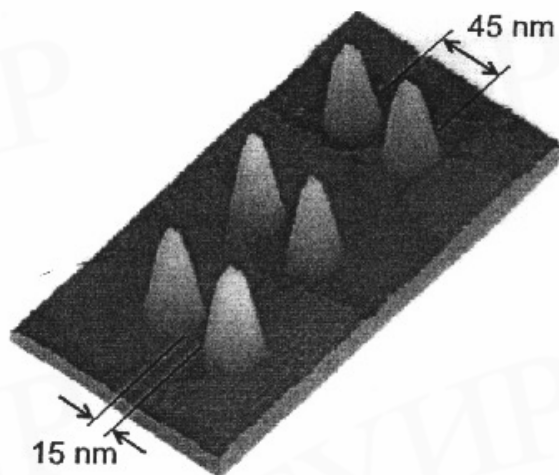


Рис. 4.8. Изображение в сканирующем туннельном микроскопе квантовых точек из *InAs* на *GaAs*, созданных самосборкой. Каждая точка имеет высоту 6 нм и диаметр основания 30 нм [3]

Повторение операций нанесения *GaAs* и *InAs* позволяет создавать многослойные структуры с квантовыми точками из *InAs*, встроенными в *GaAs*. Причем квантовые точки в них располагаются строго друг над другом в местах, обозначенных предварительным нанесением маскирующего материала с зонда.

Несмотря на то, что детали механизма, контролирующего образование наноразмерных островков, остаются объектом исследования, метод эпитаксиального осаждения материалов в режиме Странского-Крастанова найдет применение для массового производства структур с квантовыми точками, nano- и оптоэлектронных приборов на их основе.

4.4. Осаждение пленок Лэнгмюра–Блоджетт

Термин пленки Лэнгмюра–Блоджетт (Langmuir–Blodgett films) обозначает моно- или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела вода-воздух (в общем случае жидкость–воздух) на твердую подложку. Молекулярная пленка на границе раздела вода–воздух называется Лэнгмюровской пленкой. Первые систематические исследования монослоев из амфифильных молекул на границе раздела вода–воздух были выполнены Лэнгмюром в 1917 г. Первое исследование по осаждению многослойной пленки из длинных цепочек карбоновой кислоты на твердую подложку было проведено К.Б. Блоджетт в 1935 г. Метод физического осаждения LB-пленок при погружении (или

подъеме) в жидкость, на поверхности которой находится органическая пленка, называется LB-осаждением. В качестве жидкой среды чаще всего используется деионизованная вода, но могут использоваться и другие жидкости, например, глицерин и ртуть. С поверхности воды должны быть удалены все органические примеси фильтрацией (через фильтр из активированного угля).

Вещества, монослои которых переносятся LB-методом и взаимодействуют с водой (растворяются в воде), смачиваются или набухают, называются **гидрофильными**. Вещества, которые не взаимодействуют с водой (не растворяются), не смачиваются и не набухают, называются **гидрофобными**. Обычно **амфифильное** вещество растворяется и в воде, и в жирах, но в данном случае **амфифиль** – это молекула, которая не растворяется в воде. Один конец такой молекулы является гидрофильным и поэтому оказывается предпочтительно погруженным в воду, а другой конец является гидрофобным и поэтому предпочтительно находится в воздухе (или в неполярном растворителе). Классический пример амфифильного вещества – стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}CO_2H$), в которой длинный гидрокарбонатный «хвост» ($C_{17}H_{35}$ —) является гидрофобным, а основная (головная) карбоксильная группа ($—CO_2H$) является гидрофильной. Так как амфифили имеют один гидрофильный конец («head» – голова), а другой конец гидрофобный («tail» – хвост), они предпочитают располагаться на границах раздела, таких как воздух-вода или масло-вода. По этой причине их еще называют *surfactants* – поверхностно-активными.

Уникальным свойством LB-пленок является возможность формирования **упорядоченной структуры на твердой поверхности из некристаллического материала**. Это позволяет переносить монослои на различные подложки. В большинстве случаев используются подложки с гидрофильной поверхностью, когда монослои переносятся в стянутом (retraction) виде. Можно использовать такие материалы, как стекло, кварц, алюминий, хром, олово (последние в окисленном виде, например, Al_2O_3/Al), золото, серебро и полупроводниковые материалы (кремний, арсенид галлия и др.). В типичных экспериментах используются пластины кремния, очищенные кипячением в смеси 30%-ной перекиси водорода и концентрированной серной кислоты (30:70 вес.%) при 90 °С в течение 30 мин. В зависимости от типа обработки поверхности подложке можно придать гидрофильные или гидрофобные свойства. Интересными являются подложки из только что расщепленной слюды. Они имеют атомарно гладкую поверхность и широко используются в LB-экспериментах самостоятельно и для изготовления атомарно плоских *Au*-поверхностей.

Известны две разновидности метода переноса монослоев с границы раздела вода-воздух на твердую подложку. Первый, наиболее распространенный вариант – **вертикальное осаждение** был впервые продемонстрирован Блоджетт и Лэнгмюром. Они показали, что монослой амфифильного вещества может быть осажден с границы раздела вода-воздух посредством вертикального смещения пластины, как показано на рис. 4.9.

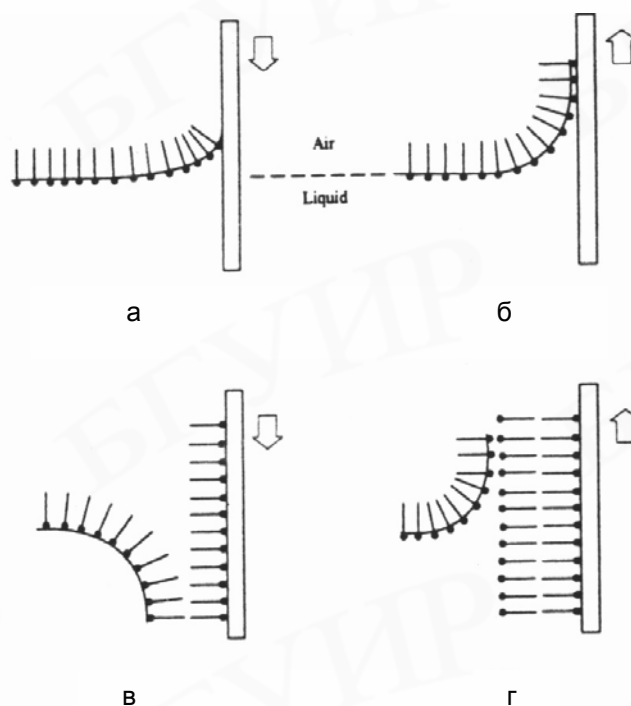


Рис. 4.9. Схема формирования многослойных пленок методом Ленгмюра–Блоджетт: а – первое погружение; б – первый подъем; в – второе погружение; г – второй подъем

Когда подложка движется через монослой на границе вода-воздух, монослой может быть перенесен в процессе всплытия (подъема вверх) или погружения (опускания вниз). Монослой обычно переносится в процессе всплытия, если поверхность подложки гидрофильная. Если же поверхность подложки гидрофобная, монослой можно будет перенести в процессе погружения, так как гидрофобные алкильные цепочки взаимодействуют с поверхностью. Если процесс осаждения начинается с гидрофильной подложки, она становится гидрофобной после осаждения первого монослоя, и таким образом второй монослой будет перенесен при погружении. Этот вариант является наиболее общим способом формирования многослойных пленок для амфифильных молекул, в которых головные («head») группы являются сильно гидрофильными ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и др.), а другой конец («хвост») – является алкильной цепочкой.

Этот процесс может быть повторен для добавления следующего слоя. Данный тип осаждения Блоджетт назвала *Y-типом осаждения*, а пленки – *Y-пленками*. Такие пленки обладают либо гидрофобной, либо гидрофильной поверхностью в зависимости от направления, в котором подложка в последний раз проходила через монослой. Однако, если гидрофобная поверхность (например, поверхность чистого кремния) проходит из воздуха в воду, гидрофобные концы свяжутся с поверхностью.

Можно сконструировать устройство для перемещения подложки из непокрытой пленкой части воды и погружения ее в покрытую пленкой область воды, создавая таким образом последовательность «голова»–«хвост» слоев на подложке. Этот метод называется *X-типом осаждения, а пленки, состоящие из одинаково ориентированных монослоев, называют X-пленками*. Существенным здесь является следующее: во-первых, этот метод осаждения легко контролируется; во-вторых, толщина пленки точно определяется длиной молекулы; и наконец, X-тип осаждения является нецентросимметричным, что очень важно для устройств нелинейной оптики. Для сильно гидрофильных головных групп этот метод осаждения является наиболее стабильным, так как имеет место взаимодействие между соседними монослоями – «гидрофобный–гидрофобный» или «гидрофильный–гидрофильный», как показано на рис. 4.10.

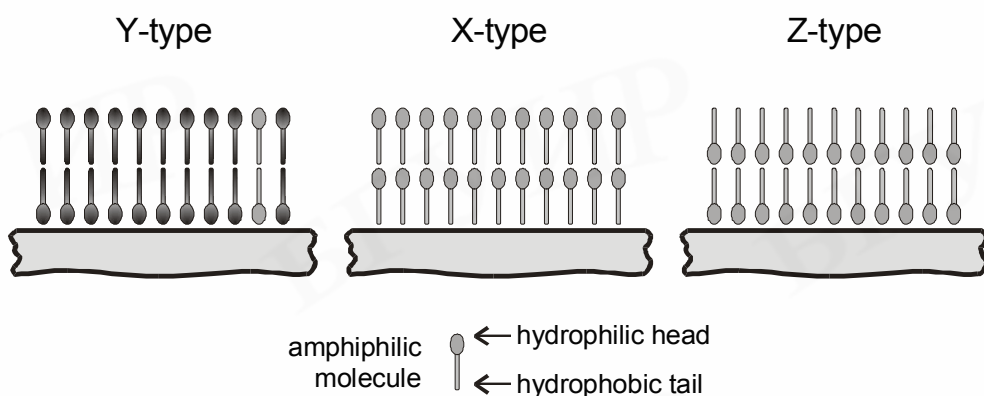


Рис. 4.10. Схематическое изображение пленок Y-, X- и Z-типа

Судя по интерференционным полосам, такие пленки могут включать сотни монослоев.

Последовательно нанесенные монослои, по-видимому, не обязательно обладают фиксированной ориентацией. В ставшем классическим исследовании надстроенных X- и Y- пленок стеарата бария с помощью рентгеновских лучей Эхлерт пришел к выводу, что внутренняя ориентация в обоих типах пленок *одинакова*. Предполагается, что Y- структура более стабильна.

Пленки, которые могут быть сформированы только в процессе погружения, как правило, являются пленками X-типа. Третий тип осаждения имеет место, когда пленки формируются только при подъеме (пленки Z-типа).

Существуют варианты, в которых головные группы не являются явно гидрофильными (такие как $-COOMe$), или когда алкильная цепочка заканчивается слабополярной группой (например, $-NO_2$). В обоих случаях взаимодействие между двумя соседними монослоями является – «гидрофильный–гидрофобный», и поэтому эти слои являются менее стабильными, чем в случае Y-типа систем. Отметим, однако, что X-тип осаждения относительно неполярных амфифильных материалов, таких как сложные эфиры, дает упорядоченные пленки, в то время как Y-тип осаждения

является патологическим. Кроме того, X- и Z-типы осаждения являются нецентросимметричными, и потому важны в случае NLO-применений (нелинейная оптика). Наконец, следует отметить, что X-, Y-, и Z-типы осаждения не обязательно приведут к X-, Y-, и Z-типам пленок.

В связи с этим следует ввести понятие коэффициента передачи. Как было уже замечено Блоджетт, количество амфифилий, которое может быть осаждено на стеклянную поверхность, зависит от нескольких факторов. Коэффициент передачи определяется как отношение A_i/A_s , где A_s – площадь подложки, покрытая монослоем, а A_i – уменьшение площади, занятой этим монослоем на границе раздела вода – воздух (при постоянном давлении). Идеальная пленка Y-типа это многослойная система с постоянным коэффициентом передачи, равным единице в обоих случаях осаждения (при движении подложки вверх и вниз). Идеальная пленка X-типа может быть определена соответственно как слоистая система, в которой коэффициент передачи всегда равен единице при погружении и нулю при подъеме. На практике имеют место отклонения от идеальных формулировок.

На рис. 4.11 представлена схема устройства для осаждения LB-пленок. На этой схеме: *а* – ванна, обычно изготавливаемая из тефлона; *б* – движущийся барьер, позволяющий оказывать контролируемое давление на монослой; *в* – мотор, который двигает барьер; *г* – измерительный прибор, позволяющий контролировать давление на поверхности воды; *д* – балансирующее устройство; *е* – мотор с редуктором (коробкой скоростей); *ж* – твердая подложка. Были разработаны и другие установки с двумя и более ваннами для осаждения.

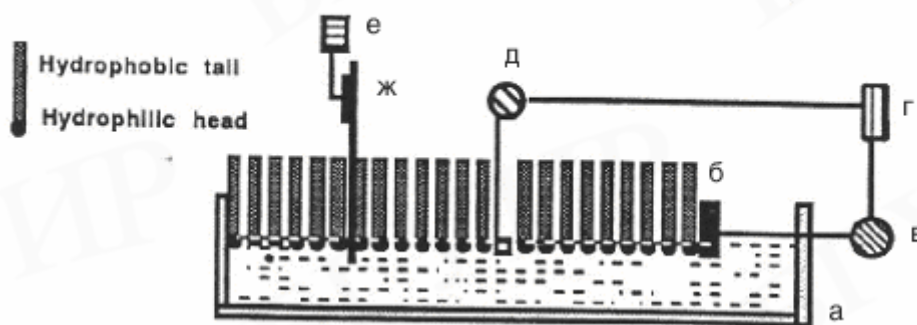


Рис. 4.11. Схема устройства для осаждения пленок Лэнгмюра–Блоджетт

Органические слои переносятся таким устройством с границы раздела жидкость–газ на твердую поверхность подложки при вертикальном погружении (или подъеме). Как было показано выше, органические молекулы, которые используются при таком осаждении, состоят из двух типов функциональных групп: один конец гидрофильный, например, гидрокарбонатная цепочка,

содержащая кислотную или спиртовую группу, растворимую в воде, и другой конец гидрофобный, содержащий, например, нерастворимые гидрокарбонатные группы. В результате молекулы формируют пленку на поверхности воды с гидрофильными концами со стороны воды и с гидрофобными концами со стороны воздуха. Далее такая пленка может быть сжата движущимся барьером до формирования непрерывного монослоя на поверхности жидкости. При движении твердой подложки с определенной скоростью, задаваемой редуктором, органическая пленка прилипает к поверхности твердой подложки, проходя через границу раздела воздух–вода. Так, если стеклянную пластинку поднимать через монослой стеарата бария на воде, то к пластинке прилипает пленка, гидрофобная поверхность которой ориентирована наружу. Поверхность подложки, покрытая пленкой, гидрофобна, причем в значительно большей степени, чем поверхность самого стеарата бария. Если затем пластинку погружать обратно через поверхность, покрытую пленкой, то на ней «спиной к спине» осаждается второй слой.

Несмотря на кажущуюся простоту, изготовление многослойных пленок LB-методом не является простым, легко воспроизводимым процессом. Необходим тщательный контроль за мельчайшими деталями изготовления пленок (атмосферное давление, температура, влажность, наличие загрязнений в воздухе и др.

Другой метод создания LB-многослойных структур – горизонтальный метод подъема (Schaefer's method), который был разработан Лэнгмюром и Шайфером в 1938г. Метод Шайфера полезен для осаждения очень твердых (жестких) пленок. В этом методе сначала формируется сжатый монослой на границе раздела вода–воздух (1, рис. 4.12). Затем плоская подложка располагается горизонтально на пленку монослоя (2, 3, рис. 4.12). Когда эта подложка поднимается вверх и отделяется от поверхности воды, монослой переносится на подложку (4, рис. 4.12), сохраняя, теоретически, такое же направление молекул (X-тип).

Однако пока нет публикаций о каких-либо успехах в этом направлении. Можно ожидать, что монослой полимерных амфифильных материалов – хорошие кандидаты для горизонтального осаждения из-за их высокой вязкости.

Как только практические проблемы будут решены, метод Шайфера найдет широкое применение благодаря своим существенным преимуществам. Первое преимущество состоит в том, что скорость горизонтального осаждения не уменьшается с увеличением вязкости пленки, и поэтому можно использовать полимерные пленки, которые дают термически стабильные монослои. Второе достоинство – формирование нецентросимметричных многослойных пленок X-типа, которые могут быть использованы в различных областях применения. Третье, наиболее важное пока преимущество, – это возможность конструировать *органические сверхрешетки*.

Под сверхрешетками мы понимаем плотноупакованные, упорядоченные, трехмерные молекулярные образования, которые проявляют новые физические

свойства и создаются повторением процессов осаждения мономолекулярных слоев различных типов органических молекул.

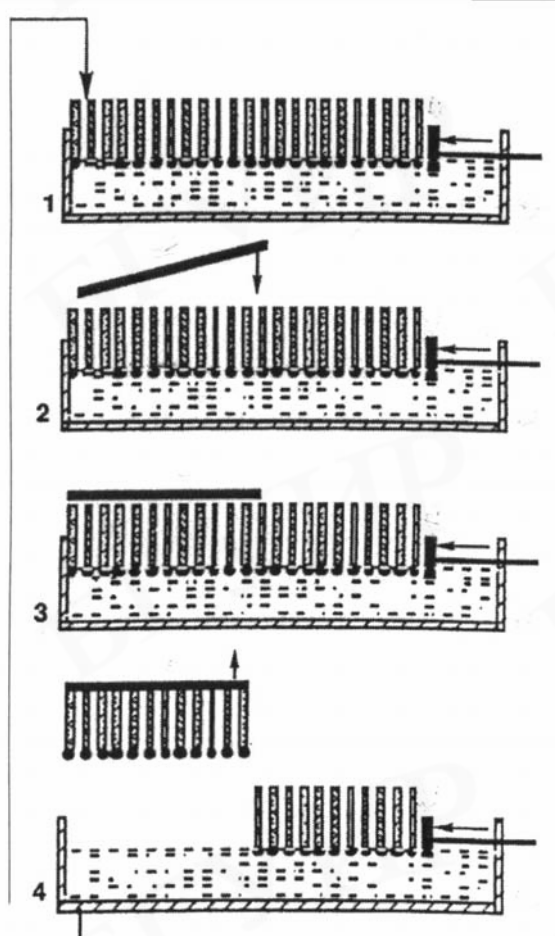


Рис. 4.12. Схематическое изображение метода Лэнгмюра-Шайфера

Этот способ создания материалов на молекулярном уровне (молекулярная инженерия) представляет интерес, так как позволяет изготовить сверхрешетки с различными функциональными возможностями. Такие сверхрешетки могут быть использованы для конструирования молекулярных интегральных приборов, так как различные слои могут выполнять различные функции, такие, как усиление, оптическая обработка, электронная передача и др.

Несмотря на высокие потенциальные возможности рассмотренных методов они не нашли в настоящее время широкого применения из-за того, что ЛВ-пленки не могут пока конкурировать с отработанными системами построения приборов и процессов их изготовления. Кроме того, остается открытым вопрос о термической и долговременной стабильности этих пленок.

5. Формирование наноструктурированных материалов

Существует группа материалов с естественным наноструктурированием, что делает их привлекательными для использования в наноэлектронных и оптоэлектронных приборах. Среди таких материалов – пористый кремний, пористый оксид алюминия и углеродные нанотрубки. Их формирование и основные свойства рассмотрены далее.

5.1. Пористый кремний

Ансамбли кремниевых наноструктур, состоящих из квантовых шнуров и квантовых точек, образуются в пористом кремнии, получаемом локальным анодным электрохимическим растворением монокристаллического кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты (HF). Пористый кремний обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые определяются плотной сетью наноразмерных пор в кристаллической матрице и развитой внутренней поверхностью этих пор. Квантовое ограничение и поверхностные эффекты в наноструктурах пористого кремния приводят к тому, что этот материал, в отличие от монокристаллического кремния, ведет себя как прямозонный полупроводник, демонстрируя достаточно интенсивную фото- и электролюминесценцию. Это используется при создании светоизлучающих приборов, интегрированных с монокристаллическим кремнием. Кремний является одним из немногих материалов полупроводниковой электроники, в котором возможно формирование наноразмерных пор. Поры удается создать и в других полупроводниках, а именно в SiC , $SiGe$, $GaAs$, GaP , InP . Однако проявления в них таких же, как в пористом кремнии наноструктурных эффектов, обнаружить не удалось.

Простейшая ячейка для проведения электрохимической обработки состоит из химически инертной ванны, наполненной раствором HF , в который помещают кремниевую пластину и платиновый электрод. Для инициирования электрохимического растворения на пластину кремния подают положительный (анодный) относительно платинового электрода потенциал. Процесс электрохимической обработки проводят при определенной плотности анодного тока, что позволяет получать требуемую пористость, толщину пористого слоя и обеспечить их воспроизводимость от процесса к процессу. Если кремниевая пластина просто погружается в ванну на токоподводящем зажиме, остающемся над поверхностью электролита, то пористый слой образуется на обеих поверхностях и кромке пластины, контактирующих с электролитом. При этом имеет место неравномерное распределение плотности тока по поверхности пластины. Ее более глубоко погруженная часть находится под меньшим потенциалом, чем верхняя из-за резистивного падения напряжения в объеме самой пластины. В результате имеет место понижение плотности анодного тока от верхней части пластины к нижней, что приводит к соответствующей неравномерности свойств пористого слоя. Этот эффект наиболее сильно проявляется в слаболегированных высокоомных кремниевых пластинах.

Формирование пористого слоя с лучшей однородностью и только с одной стороны достигается в электрохимической ячейке с плоским электрическим контактом по всей поверхности кремниевой пластины. Одна из таких конструкций показана на рис. 5.1.

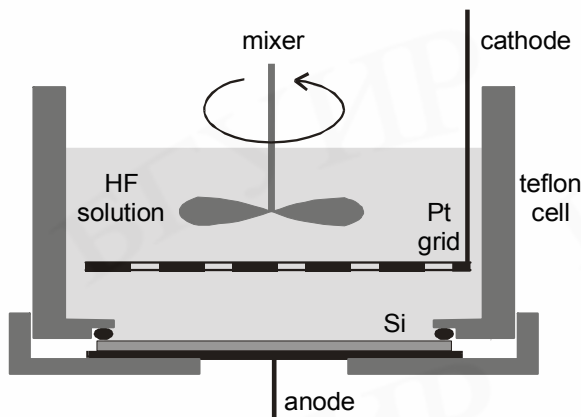
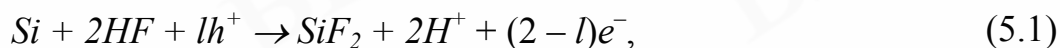


Рис. 5.1. Принципиальное устройство однокамерной ячейки для электрохимического анодирования

В ней с электролитом соприкасается только одна сторона кремниевой пластины, а металлический или графитовый токоподводящий контакт прижимается к ее обратной стороне. Для низкоомного кремния (сопротивление ниже нескольких мОм·см) достаточно хорошая однородность пористого слоя по анодируемой поверхности обеспечивается без специальной подготовки токоподводящей поверхности пластины. Для высокоомного кремния на токоподводящую поверхность осаждают пленку металла или подлегируют ее с целью улучшения электрического контакта и обеспечения равномерного протекания тока. Перемешивание электролита в процессе анодирования, удаляющее с поверхности пузырьки газообразных продуктов реакции, также улучшает однородность формируемого пористого слоя.

Химические превращения, ответственные за локальное электрохимическое растворение кремния в электролитах на основе HF , предполагают участие в них дырочно(h^+)-электронного(e^-) обмена, протекающего по следующей схеме:



где l – количество элементарных зарядов, участвующих в обмене на каждой ступени. Растворение кремния требует наличия в зоне реакции молекул HF (со стороны электролита) и дырок (в кремнии). Для создания достаточного

количества электронов и дырок в кремнии его поверхность в процессе анодирования часто облучают светом. Это особенно актуально для кремния n-типа проводимости и слаболегированного (ниже 10^{18} см^{-3}) p-типа. Газообразный водород и растворимое соединение SiH_2F_6 являются основными продуктами реакции. При анодировании в чистых водных растворах HF пузырьки водорода прилипают к поверхности кремния, что приводит к неоднородности пористого слоя по глубине в различных местах поверхности пластины. Эффективному удалению пузырьков способствует введение в электролит смачивающих поверхностно-активных веществ. Такими свойствами обладает абсолютный этанол, который добавляют до концентрации не более 15 %. Другой подходящей добавкой является уксусная кислота, нескольких процентов которой достаточно для эффективного удаления пузырьков с поверхности анодируемой пластины кремния и регулирования pH электролита.

Свойства пористого слоя, такие, как *пористость* (доля пустот в слое), *толщина*, *размер и структура пор*, зависят от свойств кремния и условий анодирования. Наиболее значимыми факторами являются: *тип проводимости*, *удельное сопротивление* и *кристаллографическая ориентация кремния*, также как и *концентрация HF в электролите*, *pH электролита* и *наличие в нем других соединений*, *температура*, *плотность анодного тока*, *освещенность анодируемой поверхности*, *перемешивание электролита* и *продолжительность анодной обработки*. Оптимальное управление процессом формирования пористого слоя и воспроизводимость характеристик от процесса к процессу требуют тщательного контроля за этими факторами.

Слой пористого кремния может иметь один из двух принципиальных типов структуры. Они показаны на рис. 5.2.

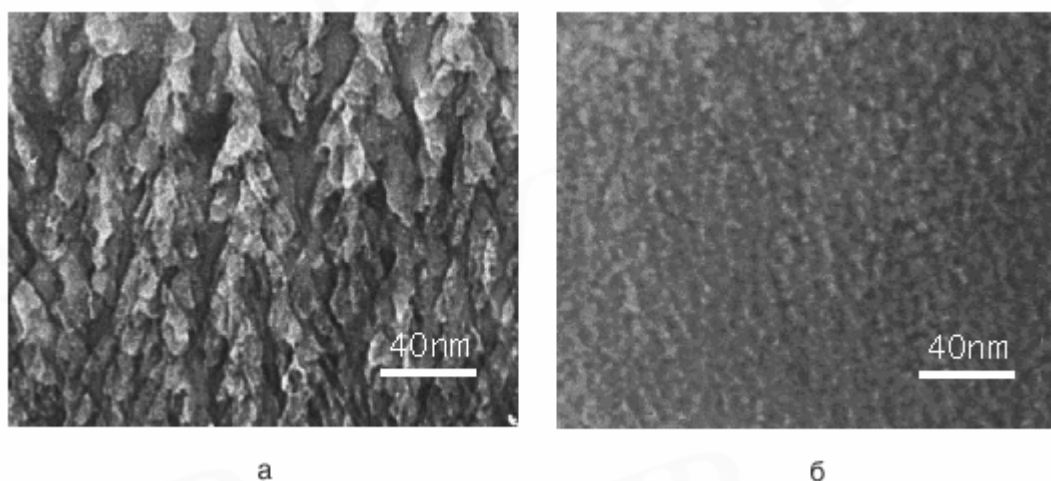


Рис. 5.2. Типичная морфология слоев пористого кремния:

- а – монокристалл, анодированный в водном растворе плавиковой кислоты;
- б – монокристалл, анодированный в концентрированной плавиковой кислоте (фотографии любезно предоставлены авторам доктором С. К. Лазаруком из своей личной коллекции)

В одном из них каналы пор имеют более – менее упорядоченную деревообразную структуру, прорастающую от поверхности в объем. Такие поры обычно формируются в монокристаллическом кремнии с n-типом проводимости.

Другой тип структуры пористого слоя характеризуется хаотическим расположением пересекающихся пор, что типично для пористых слоев в p-типе монокристаллического кремния. Кроме того, в сильнолегированном кремнии (удельное сопротивление материала ниже 0,05 Ом·см) обоих типов проводимости поры представляют собой каналы диаметром порядка 10 нм, идущие практически перпендикулярно поверхности (рис. 5.2,а). В них пористость может достигать 60 %. В слаболегированном кремнии ситуация несколько иная. Пористый слой, сформированный в p-кремнии и в n-кремнии при подсветке, состоит из сети хаотично расположенных пор диаметром 2–4 нм (рис. 5.2,б). Достижимая пористость в этом случае выше. Поры в n-кремнии, проанодированном в темноте, выглядят как параллельно расположенные цилиндры. Пористость таких слоев обычно ниже 10 %.

Влияние кристаллографической ориентации проявляется только в монокристаллическом кремнии с n-типом проводимости, в котором поры растут вдоль главных кристаллографических направлений. В других же случаях пористые слои, сформированные в аморфном, поликристаллическом и монокристаллическом кремнии с одним и тем же типом проводимости и одинаковой концентрацией основных носителей заряда, имеют одинаковые свойства, хотя их поведение при анодировании различно. Пористость увеличивается при увеличении плотности тока от 10 до 200 мА/см². Повышение концентрации HF в электролите снижает пористость. Толщина пористого слоя – от десятков нанометров до десятков микрометров, линейно зависит от продолжительности анодной обработки. Тонкопленочные маски из Si_3N_4 или других устойчивых к HF материалов используют для локального формирования областей пористого кремния в монокристаллической подложке по требуемому рисунку.

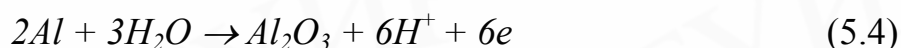
Кремний в промежутках между порами сохраняет свою исходную кристаллическую структуру. Так, поры сами по себе и их пересечения создают различные наноструктуры в виде нанокристаллических кластеров и шнуров. Они произвольно распределены по толщине пористого слоя, хотя их интегральная концентрация и распределение по размерам определяются свойствами исходного кремния и условиями анодной обработки. Выделение каких-либо наноструктур из пористого слоя невозможно. **Все они действуют в ансамбле.** Поэтому практическое применение пористого кремния ограничено оптическими и оптоэлектронными приборами, работа которых основана на статистическом поведении ансамблей квантово-размерных частиц монокристаллического кремния.

5.2. Пористый оксид алюминия и структуры на его основе

Пористый анодный оксид алюминия обладает уникальной «собственной» структурой, позволяющей изготавливать столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами, которые невозможно получить и воспроизвести известными методами микрообработки, в частности, литографии. Особенности структуры являются: равномерное распределение микроскопических пор с диаметром от субмикронного до нанометрового диапазона; расположение вертикально направленных пор с высоким аспектовым отношением (до 1000) на почти одинаковом расстоянии друг от друга; высокая воспроизводимость геометрических параметров структуры на образцах большой площади; возможность управления геометрическими размерами пор и ячеек пористого оксида путем изменения состава электролита и режимов электрохимической обработки.

Оборудование для получения анодных оксидов алюминия включает двухэлектродную ячейку с термостатированием и мешалкой, а также систему синхронного контроля за электрическими параметрами анодирования. Электрохимическая ячейка аналогична той, которая используется для анодирования кремния. Но так как используются неагрессивные электролиты, ячейка может быть изготовлена из стекла или металла, а катод из графита или любого, не растворяющегося в электролите металла или сплава, например, тантала, титана, алюминия, ниобия, стали.

Образование анодных оксидов из тонких пленок или массивного алюминия в жидких электролитах при электрохимическом анодном окислении (оксидировании) происходит в результате встречной миграции ионов Al^{+3} и O^{2-} в электрическом поле большой напряженности. Сложный процесс пористого анодного окисления алюминия целесообразно разделить на три стадии: 1) протекание реакции передачи кислорода от анионов или молекул раствора на анодируемый металл и возникновение первичного соединения алюминия с кислородом; 2) формирование сплошной тонкой оксидной пленки барьерного типа; 3) рост утолщенной пленки пористого типа. Донорами кислорода могут быть все кислородсодержащие ионы электролита (SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, OH^-), а также недиссоциированные молекулы раствора и, прежде всего, молекулы воды. Так как при анодировании в водных растворах кислот (например, серной) не наблюдается восстановления кислоты (например, H_2SO_4 до SO_2 или элементарной серы), можно заключить, что анионы кислот (SO_4^{2-}) в водных растворах электролитов являются только переносчиками кислорода, а основным донором кислорода являются молекулы воды. Реакция анодного окисления Al в общем виде



является суммарной ряда частных процессов, наиболее вероятным из которых является анодная ионизация Al на границе раздела металл-барьерная окисная пленка (рис. 5.3):



Образующиеся по этой реакции электроны уходят во внешнюю цепь, образуя ток анодирования. Ионы Al^{3+} мигрируют в электрическом поле оксида (в ионной решетке оксида) к внешней поверхности барьерного слоя.

При анодировании алюминия заметного выделения кислорода не происходит, поэтому процесс передачи кислорода на алюминий, который протекает на границе раздела барьерный слой-электролит, следует представить непосредственно как анодный процесс образования иона кислорода



а не процесс выделения кислорода на аноде



Ион кислорода, образующийся на поверхности барьерного слоя по реакции (5.7), может мигрировать в барьерном слое под действием электрического поля по направлению к металлу навстречу иону алюминия.

Толщина беспористого оксидного слоя зависит от напряжения формовки и составляет 1,4 нм/В в электролитах с рН, равным 5,5, не растворяющих оксид алюминия. Рассчитанный из этой величины градиент потенциала (U_f/h) соответствует критической напряженности электрического поля $E_{кр} = (7-8) 10^6$ В/см, ниже которой движение ионов алюминия и кислорода прекращается, а следовательно, прекращается и рост пленки.

Толщина пористой части пленки (если еще не достигнута предельная величина) зависит от количества электричества, прошедшего через анод, т.е. растет в соответствии с законом Фарадея. Толщина барьерного слоя в пористой пленке является функцией формирующего напряжения и в процессе анодирования остается практически постоянной и пропорциональной 1,0 нм/В в большинстве используемых электролитов.

Образование пор начинается не одновременно по всей поверхности металла, а в энергетически выгодных местах, которыми могут быть места выхода дислокаций на поверхность, линии скольжения, границы зерен, примеси, структурные дефекты и др. Так, первоначальное распределение пор на поверхности алюминия случайно, хаотично и не подчиняется упорядочению. Одновременно с ростом пор на внешней поверхности на границе раздела металл-оксид начинает расти новый слой оксида, отдельные ячейки которого имеют вид полусферы. Вначале на поверхности металла возникают отдельные ячейки.

По мере роста напряжения формовки между имеющимися ячейками начинают образовываться новые, постепенно заполняя всю поверхность

металла. Очевидно, что самые первые ячейки с полусферическим основанием не могут расти безгранично, так как размеры ячейки будут определяться приложенным напряжением и проводимостью пленки. Но в начальный момент размеры ячеек будут отличаться друг от друга, так как ячейки, возникшие позже, будут иметь меньше времени для роста, а центры ячеек будут расположены хаотично. После того как отдельные ячейки сомкнутся и покроют всю поверхность металла, возможным останется рост каждой ячейки только в глубину. В этих условиях ячейки, имеющие меньшую полусферу в основании (запоздавшие), будут иметь большую возможность для роста, так как имеют меньшую толщину барьерного слоя. Следовательно, они будут выравнивать свои размеры за счет остальных (соседних), т.е. процесс образования строго упорядоченной ячеистой структуры состоит в перестройке самих ячеек в период роста.

Таким образом, через несколько секунд (в порообразующем электролите) на поверхности металла вырастает барьерная пленка, внешний слой которой в результате воздействия электролита постепенно и непрерывно превращается в пористый оксид. Через поры осуществляется подход электролита к барьерному слою и таким образом поддерживается возможность дальнейшего формирования новых слоев оксида.

Рост и растворение оксида определяются (и усиливаются) локальным увеличением поля на дне пор. Этот механизм считается в настоящее время наиболее приемлемым. Для того чтобы объяснить тот факт, что поры возникают не сразу, а как только будет достигнута некоторая критическая толщина барьерного слоя, Гоар и Яхалом предположили, что для формирования пор необходимо проникновение в оксид протона, который участвует в реакции растворения против анодного поля. А это возможно при уменьшении этого поля до некоторой характеристической величины (т.е. до достижения некоторой критической толщины барьерного слоя на дне поры).

Исследования показали, что и барьерные и пористые пленки развивают ячеистую структуру только по истечении некоторого времени t_{min} , при котором ток имеет минимальное значение в режиме постоянного напряжения. В порообразующих электролитах это время равно примерно 2 с, в 3%-ном растворе тартрата аммония (рН = 5,5) $t_{min} = 12$ мин, а в том же электролите (рН = 7,0) – 90 мин. В порообразующих электролитах минимум плотности тока в точке t_{min} соответствует началу формирования пор. Последующее увеличение тока ($U_f = \text{const}$) отражает утонение барьерного слоя на дне пор по мере их роста. Дальнейшая стабильность тока означает стабильность роста барьерной пленки (с постоянной анодирования $\sim 1,0$ нм/В) и поры растут (развиваются) преимущественно в пленке, а не за счет подложки (металла). По мере роста пор более развитые поры поглощают соседние, образуя новые поры.

Таким образом, в каждый данный момент потенциостатического анодирования имеет место распределение пор по размерам и формам. И только после некоторого времени диаметр пор становится постоянным. До этого момента он подчиняется распределению

$$d/1,31 - h \ln (d/1,31 + h)h = K(t - t_0), \quad (5.8)$$

где d – диаметр пор, h – толщина барьерного слоя, t – время анодирования, t_0 – время зарождения пор, K – постоянная анодирования.

Полная застройка оксидными ячейками поверхности металла происходит через несколько секунд (4–7 с) и в дальнейшем структура пленки не изменяется, если условия анодного окисления остаются постоянными. Толщина барьерного слоя изменяется только в первые секунды процесса (4–7 с), в дальнейшем оставаясь постоянной даже после длительного анодирования (часы).

На второй стадии происходит упорядочение ячеисто-пористой структуры путем доанодирования участков алюминия в тангенциальном направлении (между растущими оксидными ячейками). Замедление растворения можно объяснить снижением количества эжектируемых ионов алюминия и/или возрастанием вклада процессов встраивания в оксид анионных комплексов алюминия.

Так как электрическое поле около точки (единичная пора на начальном участке) стремится быть сферическим, то передний фронт растущей оксидной ячейки также будет сферическим, если пора действительно является точечным источником. Но так как пора имеет конечный размер, передний фронт ячейки будет иметь форму сектора. После длительного анодирования и слияния отдельных ячеек образуются ячейки с цилиндрическими порами в центре и с промежуточными, сквозными металлическими столбиками с треугольным сечением (рис. 5.3).

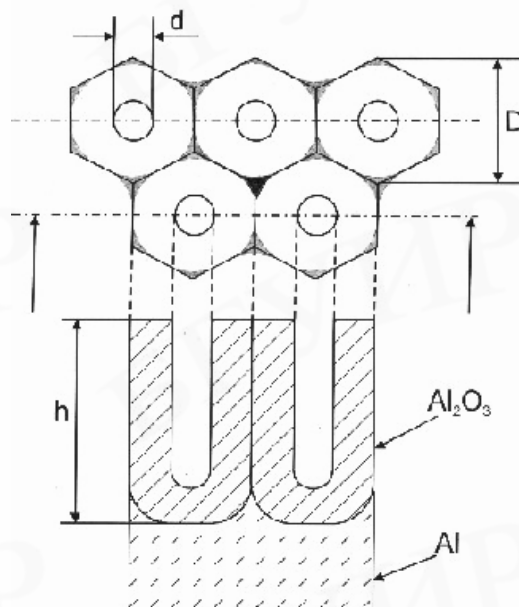


Рис. 5.3. Схематическое изображение фрагмента пористого оксида с плотно упакованными гексагональными ячейками в центре с порой (d – диаметр поры, D – диаметр ячейки, h – высота поры (и пористого оксида))

Эти столбики на репликах с поверхности оксида выглядят как темные участки, увеличивая видимую плотность пор, которые также являются темными на фотографиях.

Остатки металла между ячейками все еще находятся в действующей электрической цепи и поэтому будут превращаться в оксид анодным способом до окончательного смыкания ячеек. Металл будет расходоваться в равной степени с каждой стороны под влиянием тока в порах трех окружающих ячеек. Когда весь металл из этих столбиков израсходуется полностью, слой оксида станет непрерывным, и ячейки приобретут форму гексагональных призм, а не цилиндров. При таком преобразовании идеальной цилиндрической ячейки в плотно упакованный ряд гексагональных ячеек должна изменяться и форма пор. Поперечное сечение поры окончательно сформированной ячейки будет иметь форму шестиконечной звезды.

Изменение формы ячеек требует изменения формы дна оксидной ячейки в месте контакта с металлом. В месте соединения трех соседних ячеек металл находится под влиянием тока в этих трех ячейках (порах) и будет преобразовываться в оксид быстрее из-за более высокой плотности тока, получающейся в результате перекрещивающихся электрических полей.

Следовательно, дно единичной ячейки в плотно упакованной регулярной структуре будет иметь больший радиус кривизны, чем в единичной, изолированной ячейке (от точечного источника). Плотность пор, определенная по репликам поверхности и по РЭМ-фотографиям, будет примерно одинаковой и соответствует действительной плотности пор.

Размер ячейки и для плотных, и для пористых электролитов является линейной функцией напряжения формовки и, кроме того, зависит от электролита через величину толщины оксида на каждый вольт напряжения (через постоянную анодирования). Диаметр поры определяется только типом электролита и не зависит от формирующего напряжения. Толщина барьерного слоя в основании оксидных ячеек для оксидов, сформированных в четырех различных электролитах (3%-ной хромовой, 15%-ной серной, 4%-ной фосфорной, 2%-ной щавелевой кислотах) примерно одного порядка.

Объем поры должен уменьшаться с увеличением напряжения формовки, так как размер ячейки при этом увеличивается, количество ячеек на единице площади уменьшается, а диаметр поры остается постоянным.

Таким образом, основные структурные параметры (размеры) пористого оксида будут пропорциональны только одному саморегулирующемуся, самоуправляемому, самоконтролируемому размеру – толщине барьерного слоя в устойчивом состоянии, т.е. толщине барьерного слоя полностью формованного оксида.

Интересным является тот факт, что ячеисто-пористая структура анодного оксида *Al* формируется и в барьеробразующих электролитах, например, в 3%-ном растворе тартрата аммония. Образованию пор в этих электролитах предшествует очень длительный период (в данном конкретном случае ~90 мин), в течение которого барьерный окисный слой утолщается, среднее

поле в оксиде уменьшается до значения $E_{кр.}$, при котором возможна диффузия протонов в пленку оксида против поля и порообразование.

Учитывая значительное временное различие процессов, происходящих в барьеро- и порообразующих- электролитах, можно считать, что поры, изображенные на рис. 5.3, имеют место на начальной стадии роста, и что через некоторое время (~ 32 ч) диаметр поры принимает постоянное значение, глубина поры становится линейной функцией времени анодирования, а сами поры принимают цилиндрическую форму (рис. 5.3, сплошные штриховые линии).

Скорость роста глубины пор (высота пор) не зависит от напряжения формовки. Глубина поры становится линейной функцией времени анодирования после 8 часов анодирования (формовки). РЭМ-фотографии показывают, что оксид является прозрачным на непрозрачном основании. Граница раздела оксид-электролит является фактически планарной и каждой поре соответствует ямка на поверхности металла. Каждая пора отделена от поверхности металла со всех сторон относительно однородным барьерным слоем. Этот слой немного тоньше в основании пор, чем по стенкам пор.

Анализ теоретических и экспериментальных результатов позволяет определить последовательность процессов при формировании самоупорядоченной структуры пористого оксида алюминия:

- образование беспористой пленки оксида алюминия барьерного типа;
- зарождение пор хаотично распределенных по поверхности;
- развитие пор и ячеек на границе раздела оксид-металл в барьерном слое;
- формирование регулярных ячеек и пор цилиндрической формы с постоянным диаметром за счет подложки (в глубину);
- формирование гексагонально-упорядоченных ячеек пористого оксида.

Первые стадии зарождения и роста пор достаточно полно исследованы в ранних (классических) работах по анодированию вентильных металлов. Однако процесс самоупорядочения при росте пористого оксида наиболее наглядно проявляется на последней самой длительной стадии процесса. При этом образуются оксиды большой толщины, так как последняя прямо пропорциональна времени анодирования.

В последнее время интерес к пористому анодному оксиду алюминия повысился в связи с широкими возможностями формирования наноструктур на его основе. К таким структурам относятся столбики, наноточки, мембраны, сетки, нанонити, рельефные металлические поверхности и др.

Целый ряд экспериментальных исследований подтверждает формирование регулярной периодической структуры при длительном анодировании алюминия в специальных режимах.

Специальный режим анодирования предполагает жесткую фиксацию подложки, понижение температуры электролита вплоть до 0 °С, циркуляцию электролита (для сохранения постоянства концентрации и pH), удаление пузырьков газа с поверхности подложки (посредством перемешивания

электролита или добавления смачивателей). Все эти мероприятия позволяют проводить процесс анодирования очень длительное время – до 160 часов.

Другой специальный режим включает две стадии анодирования. На рис. 5.4 показаны метод двухступенчатого улучшения регулярности пористого оксида (А) [4] и последовательность формирования матрицы наноточек (Б) [5] с использованием аналогичного метода.

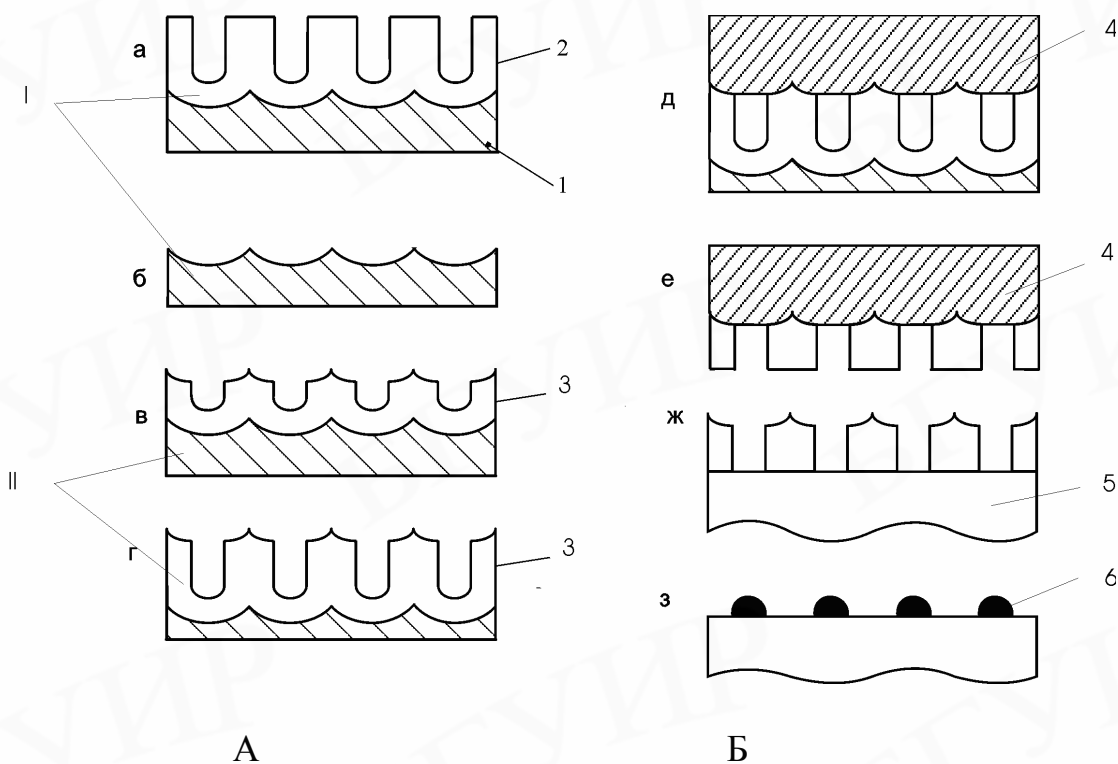


Рис. 5.4. Двухступенчатый режим формирования регулярной пористой матрицы из анодного оксида алюминия (А) и последовательность формирования матрицы наноточек (Б):
 1 – пленка алюминия; 2 – пористый оксид алюминия, сформированный на первой стадии анодирования; 3 – регулярная пористая матрица из пористого оксида алюминия, сформированного на второй стадии анодирования; 4 – защитное покрытие, 5 – кремниевая подложка; 6 – наноточки

Первая, длительная стадия анодирования (см. рис. 5.4), используется для формирования пористого оксида алюминия с регулярной пористой структурой из пленки алюминия (а). После селективного травления сформированного оксида на поверхности пленки металла остаются отпечатки дна ячеек регулярного пористого оксида (б). Эти участки (углубления) являются местами зарождения пор в металле (в) и формирования пористого оксида алюминия с более регулярной структурой (г) на второй стадии. Далее проводят осаждение защитного покрытия, например, нитроцеллюлозы, полиэфиримида в этилацетате, бутилацетате или гептане (д); удаление оставшегося непрокисленного слоя алюминия (е) и защитного слоя (ж). Следующей операцией является осаждение слоя золота через маску из пористого оксида на

кремниевую подложку и селективное травление маски (з), после которого пленка золота остается только в порах оксида (процесс похожий на обратную литографию). Диаметр точек составляет 40 нм с интервалом 100 нм [5].

Углубления на поверхности металла можно создавать механически с помощью специальных прецизионных штампов (*SiC Mold*), как показано на рис. 5.5. В этом случае места зарождения будущих пор создаются искусственно на поверхности пленки алюминия (А) в строго определенном порядке (В). Последующее анодирование приводит к формированию регулярной пористой структуры (С). Однако этот вариант требует дополнительных затрат на создание штампов с микроскопическими выступами методом электронно-лучевой литографии. Данный режим используется при необходимости получения пористого оксида небольшой толщины, когда длительное анодирование (необходимое условие получения регулярной структуры) становится неприемлемым.

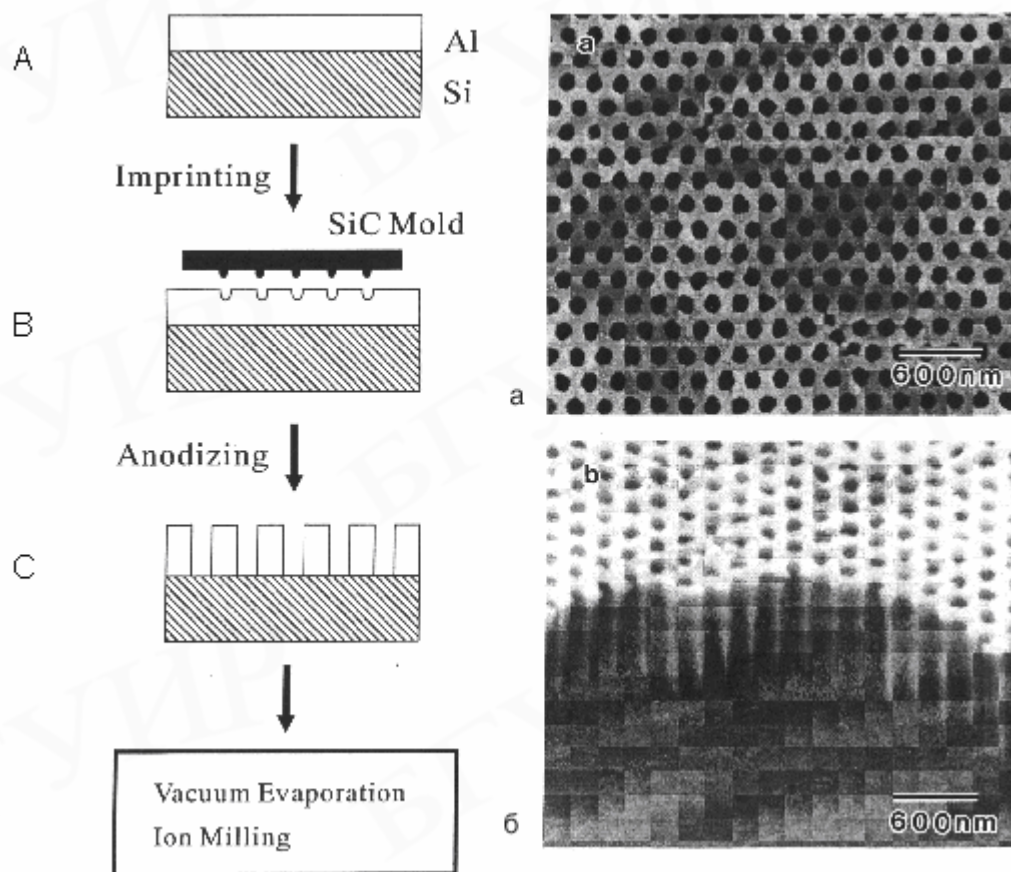


Рис. 5.5. Формирование пористого оксида алюминия с регулярными порами, зарождающимися в местах контакта пленки *Al* с *SiC*-штампом (А, В, С) и РЭМ-фотографии пористого оксида алюминия, сформированного этим методом: а – вид сверху; б – поперечное сечение (скел) [6]

Как уже говорилось, пористый оксид алюминия с регулярной структурой используют для формирования металлических и полупроводниковых наноточек и нанонитей. Возникающая в результате реализации эффекта самоорганизации и последующей электрохимической обработки сеть ячеек правильной гексагональной формы с управляемо варьируемым размером может быть использована в качестве масок для массивов мезоскопических структур. В качестве примера на рис. 5.6 приведены фотографии наноточек, изготовленных из пленки *Ag*, осажденной на *Si* через пористый оксид алюминия, предварительно подвергнутый электрохимической полировке. Такой оксид использовался как естественная маска, а сам процесс в литературе называют естественной литографией. Геометрические параметры маски (толщина, диаметр пор и расстояние между ними) и режим осаждения пленки серебра подбирали так, чтобы при селективном травлении оксида серебро оставалось только в порах матрицы (по аналогии с обратной «взрывной» литографией).

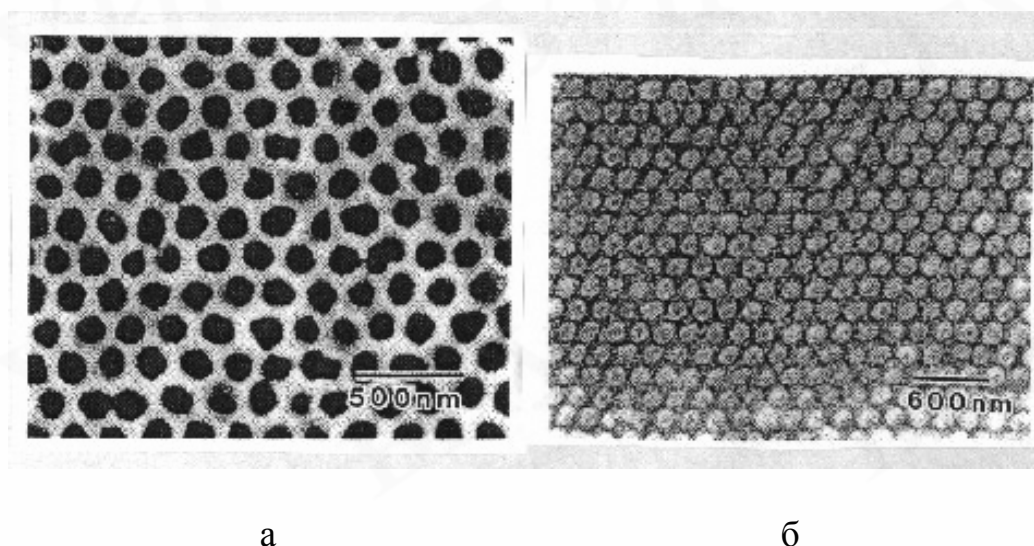


Рис. 5.6. РЭМ-фотографии сетки из пористого оксида алюминия (а) и *Ag*-точек на поверхности кремниевой подложки, сформированных осаждением пленки серебра через маску из пористого оксида алюминия (б) [6]

На рис. 5.7 приведена еще одна схема использования пористого оксида в качестве «естественной» маски при формировании столбиков [7], а на рис. 5.8 – фотографии столбиков, выращенных локально в отверстиях фоторезистивной маски диаметром 4 мкм [8]. В зависимости от условий анодирования столбики могут иметь различную форму: цилиндрическую, с углублением в центре, конусообразную. Конусообразные столбики, плакированные металлом, например, титаном, вольфрамом или молибденом, могут быть использованы при изготовлении холодных катодов.

Другой вариант предполагает избирательное электрохимическое осаждение металла, в частности никеля, в поры пористого оксида или пористой матрицы, изготовленной на его основе из специальных органических материалов. Селективное осаждение никеля проводят с использованием Pt-микроэлектрода в электролитах следующего состава: $Ni(OSO_2NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ (330 г/л), $NiCO_3$ (0,5 г/л) и H_3BO_3 (30 г/л) при комнатной температуре. Максимальная высота Ni-столбиков составляет 10 мкм, диаметр – 70 нм. Каждая отдельная пора в пористой матрице Al_2O_3 выступает в качестве индивидуальной нанометровой электрохимической ячейки, а протекающий ток ограничивается областью, непосредственно примыкающей к поверхности Pt-электрода. Такой пространственно ограниченный ток может быть ответственным за процесс селективного осаждения никеля с пространственным разрешением, идентичным размеру острия микроэлектрода.

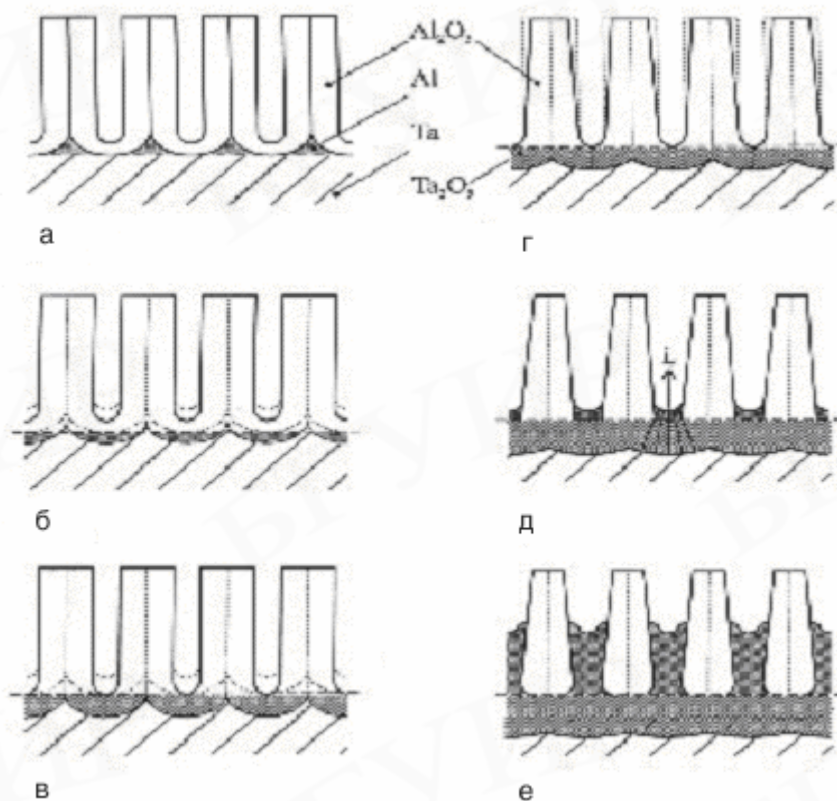


Рис. 5.7. Схема формирования столбиков Ta_2O_5 в матрице пористого оксида алюминия методом селективного двухступенчатого анодирования:

а – пористое анодирование пленки алюминия; б, в – электрохимическое травление барьерного оксида алюминия на дне пор; г, д – электрохимическая полировка оксида Al_2O_3 ; е – высоковольтное анодирование пленки тантала через пористую матрицу в буферных (не растворяющих оксид алюминия) электролитах

В результате многочисленных операций получают конусообразные острия. При диаметре апертуры 160 нм диаметр острий автоэмиссионных катодов может составлять 5–35 нм.

Многочисленные исследования, которые ведутся в этом направлении, должны привести к созданию матриц эмиссионных катодов для широкоформатных индикаторов.

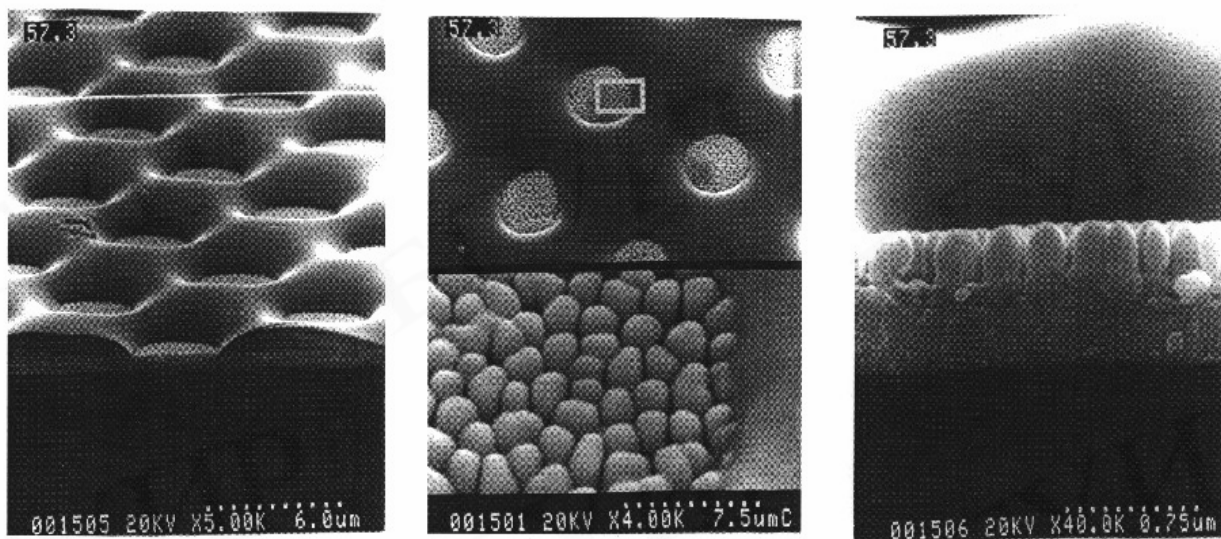


Рис. 5.8. РЭМ-фотографии столбиковых микроструктур, локально сформированных в отверстиях фоторезистивной маски через пористый оксид алюминия [8]

На рис. 5.9 показан процесс формирования металлической решетки (сетки) с наноотверстиями (А–F), и РЭМ-фотографии *Pt*-сетки, изготовленной по этому маршруту [9]: сначала формируют пористый оксид алюминия с регулярной пористой структурой в течение 160 часов при 0 °С в 0,3-мольной щавелевой кислоте при постоянном напряжении 40 В (А). Длительный период анодирования при постоянном напряжении обеспечивает формирование почти идеальной упорядоченной структуры оксида, который в дальнейшем используется как маска.

Далее методом вакуумного осаждения создают тонкий слой металла (В), который служит катализатором или электродом при последующем заполнении пор полиметилметакрилатом (ПММА), содержащим 5 вес.% бензол-пероксида (С). Последний служит инициатором полимеризации ПММА в вакууме под действием ультрафиолетового излучения.

Затем удаляют оксид алюминия в 10%-ном водном растворе *NaOH* (D) и проводят катодное осаждение платины в отверстия негативной маски из ПММА (E). После получения слоя платины нужной толщины ПММА-матрицу удаляют в ацетоне (F). Точно так же изготавливают решетки с наноотверстиями из золота, используя метод электрохимического осаждения на затравочный подслой.

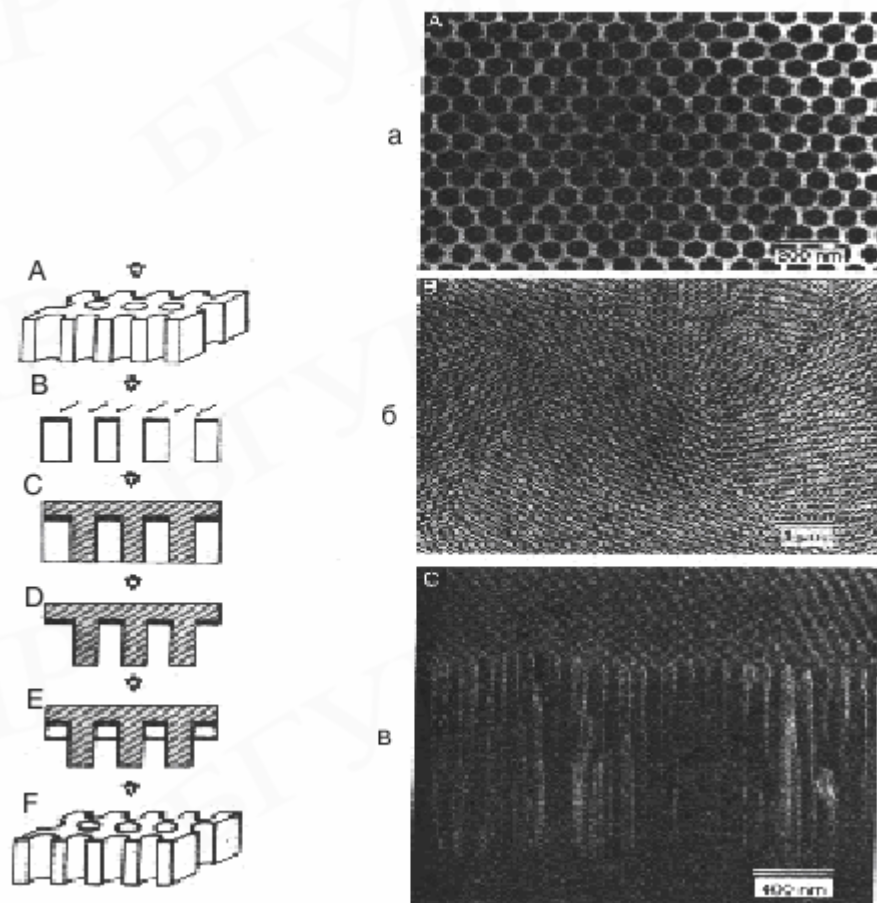


Рис. 5.9. Процесс формирования металлической сетки с нанодоотверстиями (А–F) и РЭМ-фотографии платиновой сетки с нанодоотверстиями: а – вид сверху (большое увеличение); б – вид сверху (малое увеличение); в – поперечное сечение [9]

Далее удаляют оксид алюминия в 10%-ном водном растворе $NaOH$ (D) и проводят катодное осаждение платины в отверстия негативной маски из ПММА (E). После получения слоя платины нужной толщины ПММА-матрицу удаляют в ацетоне (F). Точно так же изготавливают решетки с нанодоотверстиями из золота, используя метод электрохимического осаждения на затравочный подслои.

Рассмотренные структуры представляют интерес при разработке функциональных слоев для устройств оптоэлектроники, сенсорики, наноэлектроники, при изготовлении фильтров, мембран, фото- и эмиссионных приборов.

5.3. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки являются одной из интригующих естественно самособранных наноструктур. Они существуют в двух основных формах – одностенные и многостенные нанотрубки. Одностенная углеродная нанотрубка может быть представлена как лист из графита монокатомной толщины,

свернутый в трубку. Такой листовой графит называют *графен*. Атомная структура графена, соответствующие энергетические электронные диаграммы и по различному свернутые нанотрубки схематично показаны на рис. 5.10.

Электронные свойства углеродных нанотрубок зависят от направления, в котором свернут графеновый лист. Графен представляет собой двумерную сотовую сеть, образованную атомами углерода, связанными между собой sp^2 -электронными состояниями (рис. 5.10,а). Проводящие электронные состояния в ее элементарной ячейке имеют определенную пространственную ориентацию и представляются семейством конусов плотности электронов в k -пространстве, как это показано на рис. 5.10,б. Графен проводит электрический ток только в тех направлениях, в которых расположены конусы электронной плотности, что приводит к анизотропии его электронных свойств. Его проводимость в направлении, параллельном связям между атомами углерода (направление x на рис. 5.10,а), существенно отличается от проводимости в направлении, перпендикулярном межуглеродным связям (направление y на рис. 5.10,а).

Энергетическая зонная диаграмма графена (рис. 5.10,в) определяется рассеянием электронов атомами углерода. Электроны, движущиеся вдоль С–С-связей, испытывают существенное рассеяние на атомах углерода, периодически встречающихся на их пути. В результате только электроны с определенной энергией могут проходить в этом направлении, что создает энергетический зазор, аналогичный тому, который имеется у полупроводников. Электроны, перемещающиеся в направлении, перпендикулярном С–С-связям, рассеиваются различными атомами. Соответствующие им электронные волны интерферируют деструктивно, подавляя их обратное рассеяние, что в комплексе аналогично поведению электронов в металлах. Так, одностенные углеродные нанотрубки, свернутые вокруг оси, параллельной С–С-связям, имеют полупроводниковые свойства, а свернутые вдоль оси, перпендикулярной этим связям – металлические свойства.

Средний диаметр одностенных нанотрубок 1,2–1,4 нм. Ширина запрещенной зоны в полупроводниковых трубках составляет от 0,4 до 0,7 эВ в зависимости от незначительных вариаций в диаметре и углах связей. Квантовое ограничение существует в радиальном направлении, поскольку стенка трубки имеет моноатомную толщину. Одностенные нанотрубки ведут себя как одномерные структуры. Движение электронов вдоль трубки на значительном расстоянии происходит без рассеяния.

Многостенные нанотрубки состоят из нескольких одностенных трубок, концентрически вставленных одна в другую. Их типичный диаметр составляет 10–40 нм. Они уже не являются хорошими одномерными проводниками. Из-за взаимодействия между отдельными вложенными друг в друга трубками электрический ток протекает преимущественно в стенке внешней трубки. Длина когерентности в многостенных трубках составляет порядка 250 нм при 4,2 К, а длина свободного пробега электронов при упругом рассеянии около 60 нм.

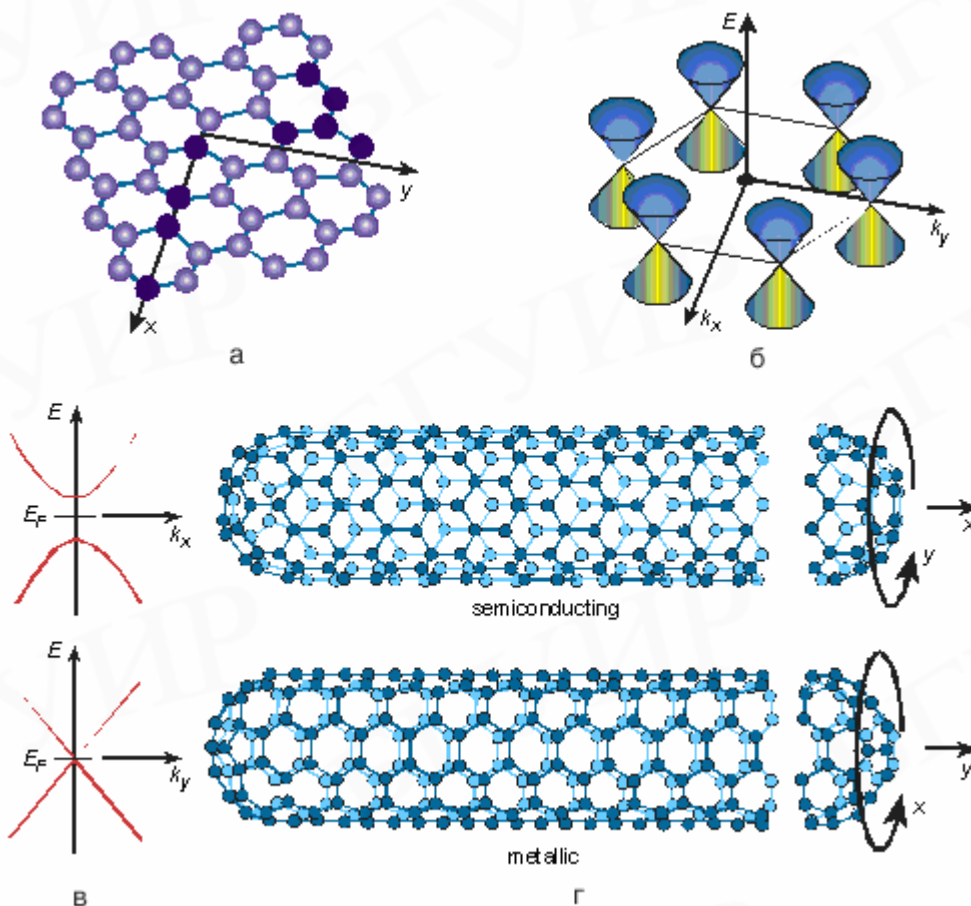


Рис. 5.10. Углеродные нанотрубки [10]: а – решетка графена, б – энергия проводящих состояний в графене как функция k -вектора электронов, в – структура энергетических зон в графене вдоль главных направлений, г – углеродные нанотрубки, свернутые вокруг оси x , параллельной С–С-связям (полупроводниковые) и вокруг оси y , перпендикулярной С–С-связям (металлические)

Нанотрубки имеют обширный перечень привлекательных свойств. Они могут вести себя как полупроводники и проводники, проводят электрический ток лучше меди, имеют теплопроводность лучше, чем у алмаза, по механической прочности составляют конкуренцию многим известным твердым материалам. Более детально с их свойствами можно познакомиться на Интернет-страничке <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html> и <http://shachi.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/Fuller.html>.

Углеродные нанотрубки создают испарением углеродных электродов в дуговом разряде, лазерным испарением, химическим осаждением из газовой фазы. С использованием первых двух методов получают пучки переплетенных трубок на электроде или на подложке, что затрудняет манипулирование ими. Для последующего исследования и использования их отделяют от подложки и друг от друга ультразвуковой обработкой в дихлорэтано. Образовавшуюся суспензию наносят и высушивают на кремниевой или покрытой SiO_2 подложке.

Отбор и позиционирование нанотрубок на подложке осуществляют в атомном силовом микроскопе.

В отличие от рассмотренного подхода, химическое осаждение из газовой фазы позволяет контролируемо формировать углеродные нанотрубки в определенных местах на подложке. Для этого газообразное углеводородное соединение пропускают над нагретым катализатором, на котором происходит его разложение на углерод и водород с последующей конденсацией атомов углерода и образованием нанотрубок. Ключевыми параметрами, контролирующими этот процесс, являются тип используемого углеводородного соединения и катализатора, а также температура разложения. **Многостенные трубки формируют каталитическим разложением этилена или ацетилена на железе, никеле или кобальте при 500–700 °С.** При этих температурах атомы углерода сначала насыщают металл, а затем, преципитируя на его поверхности, выстраиваются в нанотрубки. Их диаметр определяется размером металлических частиц, участвующих в катализе. Относительно низкие температуры катализа создают проблемы с совершенством структуры нанотрубок. Ввиду этого использование метана и проведение процесса при 900–1000 °С лучше подходит для формирования бездефектных нанотрубок, в особенности одностенных. Среди углеводородов метан наиболее устойчив к разложению, что важно для предотвращения образования аморфного углерода и загрязнения им катализатора.

Хорошо позиционированные ориентированные пучки нанотрубок создают химическим разложением углеводородов на кремниевых подложках с заданной топологией элементов из каталитического материала. Пригодные для этого подходы схематически показаны на рис. 5.11.

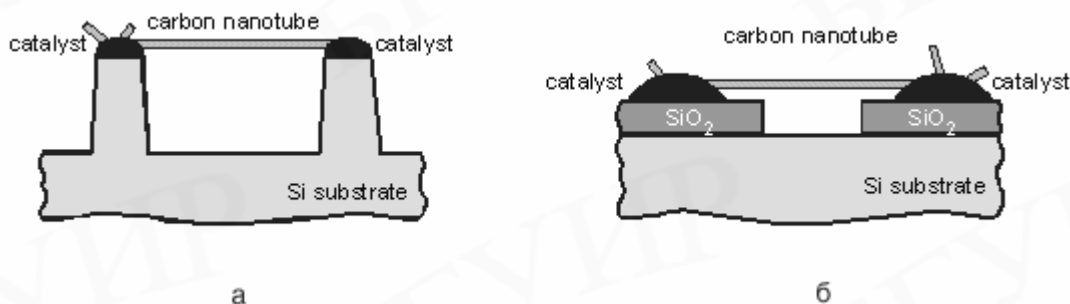


Рис. 5.11. Принципы контролируемого формирования углеродных нанотрубок:
а – с использованием кремниевых столбиков, покрытых металлом-катализатором;
б – с использованием островков из металла-катализатора на SiO₂

В одном из них на поверхности подложки создаются кремниевые столбики, вершинки которых покрывают катализатором (рис. 5.11,а). На них зарождаются и растут как отдельные нанотрубки, так и целые гроздья нанотрубок. Постоянный газовый поток поддерживает эти трубки в плавающем по ветру состоянии, что, с одной стороны, обеспечивает их ориентированный по ветру рост, а с другой стороны, исключает соприкосновение кончика

растущей трубки с подложкой. Достигнув ближайшего соседнего столбика, нанотрубка закрепляется на нем за счет сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Так формируется сеть из нанотрубок, в которой они как мостики переброшены между кремниевыми столбиками.

Контролируемый рост нанотрубок можно осуществить и на окисленной кремниевой подложке с элементами из каталитического материала (рис. 5.11,б). Механизм направленного роста в данном случае таков же, как и рассмотренный выше. Мостики из нанотрубок формируются между каталитическими элементами. Лишние нанотрубки и их пучки удаляются с использованием атомного силового микроскопа.

Типичная длина создаваемых таким образом нанотрубок составляет 1–10 мкм, есть примеры выращивания нанотрубок длиной до 200 мкм. Взаимодействие между нанотрубками и элементами, к которым они прикрепились, а также между нанотрубками и подложкой достаточно сильно, чтобы выдержать механические воздействия, связанные с проведением последующих литографических процессов.

Легирование материала полупроводниковых нанотрубок, как и в обычных полупроводниках, определяет тип основных носителей заряда в них. Замещая атомы углерода, бор выступает как акцепторная примесь, а азот – как донорная примесь. Присоединение щелочных или галогенных атомов к внешней поверхности трубки также может быть использовано для этих целей, хотя этот процесс с трудом поддается контролю.

Контакты, соединяющие углеродные нанотрубки с остальными элементами интегральной схемы, могут быть созданы многими способами. Один из них – сформировать электроды на подложке и положить на них нанотрубку. Другой предполагает помещение нанотрубки в необходимое место на подложке с помощью сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа с последующим формированием контактов поверх нее с использованием стандартных литографических методов. Наиболее перспективным является контролируемое выращивание нанотрубок между электродами, изготовленными из металла-катализатора. В этом случае трубка прикрепляется к контакту за счет сильного электростатического или химического взаимодействия. Среди металлов, подходящих для этих целей, – титан, золото, алюминий. Титан обеспечивает наименьшее контактное сопротивление, поскольку между ним и углеродом существует сильное химическое взаимодействие, приводящее к образованию карбида титана в переходной области на их границе. Золото и алюминий не имеют стабильных карбидов и поэтому сопротивление их контактов к нанотрубкам выше.

Комбинируя нанотрубки и снабжая их управляющими полевыми электродами, возможно создавать разнообразные наноэлектронные приборы. Изготовлены прототипы выпрямительных диодов на контакте металлической и полупроводниковой нанотрубок, полевых транзисторов на полупроводниковых нанотрубках, одноэлектронных транзисторов на металлических нанотрубках.

Поскольку атомы углерода в нанотрубке связаны между собой очень сильными связями, их очень трудно сместить относительно друг друга. Вследствие этого нанотрубки более устойчивы к электромиграции, чем медные и алюминиевые межсоединения в интегральных микросхемах. Плотность тока, пропускаемого по нанотрубке, может достигать 10^{13} А/см². Малый диаметр и высокие плотности тока делают их перспективными для применения в качестве эмиттеров электронов. Механические воздействия необратимо меняют электронные свойства углеродных нанотрубок. Это позволяет использовать их в качестве элементов электромеханических приборов. Несмотря на отмеченные перспективы, углеродная электроника не может конкурировать с высоко-развитой кремниевой электроникой и наноэлектроникой на полупроводниковых соединениях А^{III}В^V. Углеродные нанотрубки находят реальное применение только в тех технических решениях, для которых отсутствуют альтернативные варианты среди традиционных для электроники материалов.

Цитируемая литература

1. Snow E.S., Campbell P.M., Perkins F.K. Nanofabrication with proximal probes // Proceedings of the IEEE. 1997. № 85 (4). P. 601–611.
2. Seifert W., Carlsson N., Johansson J., Pistol M.-E., Samuelson L. In situ growth of nano-structures by metal-organic vapour phase epitaxy // J. Cryst. Growth. 1997. № 170 (1–4). P. 39–46.
3. Kohmoto S., Nakamura H., Ishikawa T., Asakawa K. Self-controlled self-organization of individual InAs dots by scanning tunneling probe-assisted nanolithography // Appl. Phys. Lett. 1999. № 75 (22). P. 3488–3490.
4. Vorobyova A.I., Sokol V.A., Outkina E.A. SEM investigation of pillared microstructures formed by electrochemical anodization // Appl. Phys. A. 1998. № 67. P. 489–492.
5. Masuda H., Saton M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask // Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 1996. № 35 (NIB). P. L126–L129.
6. Masuda H., Yasui K., Sakamoto Y., Nakao M. Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Mask Prepared by Imprinting of Vacuum-Evaporated Al on Si // Appl. Phys. 2000. № 40. P. L1267-L1269.
7. Vorobyova A.I., Outkina E.A. Study of pillar microstructure formation with anodic oxides // Thin Solid Films. 1998.
8. Воробьева А.И. Кинетические особенности формирования столбиковых микроструктур методом анодного оксидирования // Микроэлектроника. 2001. № 6 (30). С. 445–458.
9. Masuda H., Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina // Science. 1995. № 268 (9). P. 1466–1468.
10. McEuen P.L. Singl-wall carbon nanotubes // Physics Word. 2000. № 13 (6). P. 31–36.

Рекомендуемая литература

1. Silicon-Molecular Beam Epitaxy, V. I and II / Edited by E. Kasper, J.C. Bean. – CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1988.
2. Handbook of Crystal Growth. V. 1: Fundamentals, V. 2: Bulk Crystal Growth, V. 3: Thin Films and Epitaxy / Edited by D.T.J. Hurle. – Elsevier, Amsterdam, 1994.
3. Borisenko V.E. and Hesketh P.J. Solid State Rapid Thermal Processing of Semiconductors // New York, Plenum, 1997.
4. Magonov S.N., Whangbo M.-H. Surface Analysis with STM and AFM // VCH, Weinheim, 1996.
5. Gaponenko S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. – Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
6. Porous Silicon. Science and Technology / Edited by J.-C. Vial, J. Derrien – Springer, Berlin, 1995.
7. Properties of Porous Silicon / Edited by L. Canham – INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1997.
8. Milani P., Iannotta S. Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials – Springer, Berlin, 1999.
9. Saito R., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. – Imperial College Press, Singapore, 1998.
10. Harris P.I.F. Carbon Nanotubes and Related Structures. – Cambridge University Press, 1999.
11. Feldman L.C., Mayer J.W. Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. – North-Holland, New York, 1986.
12. Surface Analysis Methods in Material Science / Edited by D.J. O'Connor, B.A. Sexton, R.St.C. Smart. – Springer-Verlag, Berlin, 1992.
13. Schukin V.A., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // Rev. Mod. Phys. 1999. № 71 (4). P. 1125–1171.
14. Kern R., Muller P. Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits // Surf. Sci. 1997. № 392 (1–3). P. 103–133.

15. Lyding J.W. UHV STM nanofabrication: progress, technology spin-offs, and challenges // Proc. IEEE. 1997. № 85 (4). P. 589–600.
16. Matsumoto K. STM/AFM nano-oxidation process to room-temperature-operated single-electron transistor and other devices // Proc. IEEE. 1997. № 85 (4). P. 612–628.
17. Snow E.S., Campbell P.M., Perkins F.K. Nanofabrication with proximal probes // Proc. IEEE. 1997. № 85 (4). P. 601–611.
18. Quate C.F. The AFM as a tool for surface imaging // Surf. Sci. 1994. № 299/300. P. 980–995.
19. Matsui S. Nanostructure fabrication using electron beam and its application to nanometer devices // Proc. IEEE. 1997. № 85 (4). P. 629–643.
20. Stroscio J.A., Eigler D.M. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope // Science. 1991. № 254. P. 1319–1326.
21. Yu E.T. Nanoscale characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe techniques // Mater. Sci. Engineering. 1996. № R17 (4–5). P. 147–206.
22. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // Surf. Sci. Rep. 2000. № 38 (1–3). P. 1–126.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ

1. ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК

- 1.1. Химическое осаждение из газовой фазы
- 1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

2. МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДЫ

- 2.1. Физические основы
- 2.2. Атомная инженерия
- 2.3. Локальное окисление металлов и полупроводников
- 2.4 Локальное химическое осаждение из газовой фазы

3. НАНОЛИТОГРАФИЯ

- 3.1. Электронно-лучевая литография
- 3.2. Профилирование резистов сканирующими зондами
- 3.3. Нанопечать
- 3.4. Сравнение нанолитографических методов

4. САМОРЕГУЛИРУЮЩИЕСЯ ПРОЦЕССЫ

- 4.1. Самоупорядочение
- 4.2 Самосборка в объемных материалах
- 4.3 Самосборка при эпитаксии
- 4.4 Суждение пленок Лэнгмюра–Блоджетт

5. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

- 5.1 Пористый кремний
- 5.2 Пористый оксид алюминия и структуры на его основе
- 5.3 Углеродные нанотрубки

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Учебное издание

**Борисенко Виктор Евгеньевич,
Воробьева Алла Ильинична**

НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Учебное пособие
для студентов специальности «Микроэлектроника»
дневной формы обучения

в 3-х частях

Часть 2 НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Редактор Т.Н. Крюкова
Корректор Е.Н. Батурчик
Компьютерная верстка Т.В. Шестакова

Подписано в печать 05.03.2003.
Гарнитура «Таймс».
Уч.-изд. л. 4,4.

Формат 60x84 1/16.
Печать ризографическая.
Тираж 130 экз.

Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 4,65.
Заказ 763.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Лицензия ЛП № 156 от 30.12. 2002.
Лицензия ЛВ № 509 от 03.08. 2001.
220013, Минск, П. Бровки, 6.