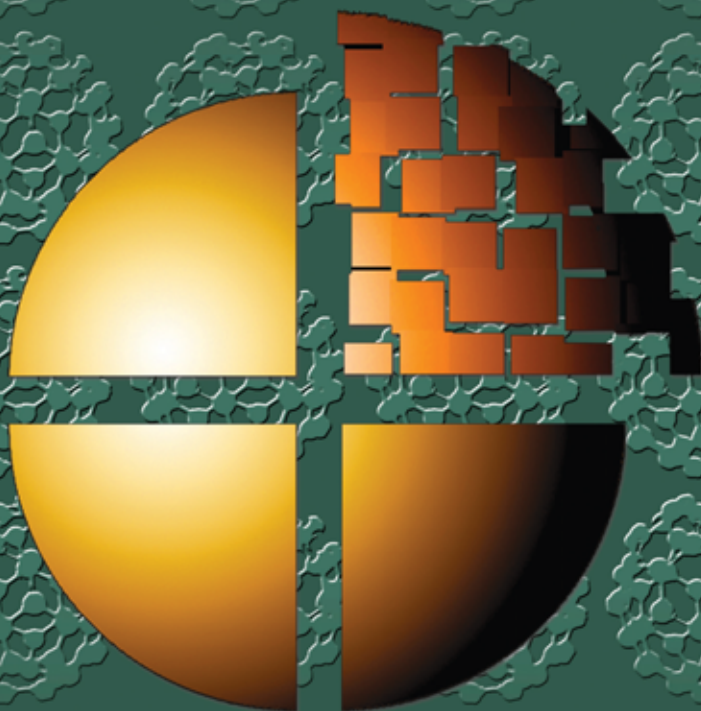


● ● ● Н А Н О Т Е Х Н О Л О Г И И ● ● ●

**В.В. Старостин**

# **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО

**БИНОМ**



**В.В. Старостин**

# **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

Учебное пособие

4-е издание (электронное)

Под общей редакцией  
проф. Л. Н. Патрикеева



Москва  
БИНOM. Лаборатория знаний  
2015

УДК 681.54  
ББК 32.844.1+24.5  
С77

*Серия основана в 2006 г.*

Рецензент: доктор хим. наук А. А. Евдокимов

**Старостин В. В.**

С77 Материалы и методы нанотехнологий [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. В. Старостин. — 4-е изд. (эл.).

В книге приведены основные сведения о нанотехнологиях и нанобъектах, рассмотрены характерные особенности и свойства наночастиц. Значительное внимание уделено функциональным и конструкционным материалам (фуллеренам, углеродным нанотрубкам, ленгмюровским молекулярным пленкам) и их применению, а также методам получения наночастиц и упорядоченных наноструктур. Приводятся результаты искусственного наноморфообразования, описаны методы зондовой нанотехнологии, пучковые и другие новые методы нанолитографии.

Для студентов и аспирантов высших учебных заведений, специализирующихся по направлению «Нанотехнология».

УДК 681.54  
ББК 32.844.1+24.5

**Деривативное электронное издание на основе печатного аналога:** Материалы и методы нанотехнологий : учебное пособие / В. В. Старостин. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 431 с. : ил. — (Нанотехнологии). — ISBN 978-5-9963-0346-5.

# Предисловие

Развитие электроники в течение десятилетий происходило и происходит по пути миниатюризации и усложнения изделий микроэлектроники и одновременного снижения их стоимости. Если первые работающие (1959 год) простейшие чипы состояли из десятка элементов, то к 1970 году микросхемы включали до 10 тысяч элементов. Современный же чип содержит несколько миллионов элементов. Так, наиболее распространенный процессор конца XX — начала XXI века Pentium<sup>®</sup>Pro содержит 5,5 млн транзисторов и имеет производительность 300 млн операций в секунду. Размер транзисторов уменьшился до предельной минимальной величины, доступной для традиционных технологий; дальнейшее уменьшение размеров может быть достигнуто только при использовании нанотехнологий. Использование наноструктур в электронике приведет к дальнейшей миниатюризации электронных устройств с выходом на наноразмерные элементы для создания процессоров нового поколения.

В конце декабря 1959 года Р. Фейнман, выступая с лекцией на рождественском обеде в Калифорнийском технологическом институте, обратил внимание на проблему контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров как на малоизученную, но очень перспективную область физики и науки в целом. В частности, он отметил, что «научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и об-

наружим совершенно необычные эффекты. ... Развитие техники манипуляции на атомарном уровне позволит решить многие проблемы». Технику манипуляции на атомном уровне сейчас называют нанотехнологией. Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых реализуется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Нанотехнология подразумевает умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой молекулярной (точнее надмолекулярной) организацией. Нанообъекты являются искусственными образованиями и характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами, отличными от свойств объемных материалов.

Основными типами наноматериалов, классифицируемых по размерности, являются кластеры, волокна, пленки и многослойные материалы, а также нанокристаллические материалы, зерна которых имеют наноразмеры во всех трех направлениях. К нанокристаллическим относятся материалы с размером частиц (зерен) от долей нанометра и примерно до 100 нм. Можно выделить две основные характеристические черты наночастиц (кластеров), отличающие их как от атомов, так и от массивных твердых тел — это наличие большой удельной (приходящейся на единицу объема) поверхности и квантовые ограничения коллективных процессов, связанных с фононами, электронами, плазмонами, магнонами и т. д. Это и определяет их необычные свойства.

Переход к наноразмерным элементам интегральных схем качественно меняет принципы функционирования транзисторных и других элементов схемы. В работе этих элементов проявляются волновые свойства электронов, вместо гальванических связей основными становятся полевые, начинают преобладать процессы размерного квантования, туннелирования и другие квантовые эффекты.

Особое строение и свойства малых атомных агрегаций (кластеров) представляют значительный научный и прикладной интерес.

Научный интерес к нанокристаллическому состоянию твердого тела в дисперсном или компактном виде связан прежде всего с ожиданием различных размерных эффектов в свойствах наночастиц и нанокристаллитов, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или характерная длина, фигурирующие в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса (например, длина свободного пробега электронов, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках, размер магнитного домена в ферромагнетиках и т. д.).

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Сущность нанотехнологии состоит в возможности работать на атомном и молекулярном уровне, в масштабе длин 1–100 нм, а также в том, чтобы создавать и использовать материалы и устройства, имеющие новые свойства и функции благодаря малой шкале их структуры. Уже сегодня нанопродукты играют важную роль почти во всех отраслях индустрии. Сфера их применения огромна — более эффективные катализаторы, пленки для микроэлектроники, новые магнитные материалы, защитные покрытия, наносимые на металлы, пластмассу и стекло. В ближайшие десятилетия наноструктурные образования будут функционировать в биологических объектах, найдут применение в медицине. Наиболее ярко успехи нанотехнологии могут проявиться в электронике и компьютерной технике благодаря дальнейшей миниатюризации электронных устройств и созданию нанотранзисторов. Уже сегодня сконструированы полупроводниковые гетеролазеры с низким порогом генерации и малой

потребляемой мощностью за счет введения в активную область квантовых точек. Имеются впечатляющие примеры реализации одноэлектронных эффектов при температуре, вплоть до комнатной, в системах с квантовыми точками.

В качестве материалов в нанoeлектронике широко используются хорошо известные в интегральной электронике кремний, германий, их твердые растворы, соединения  $A^{III}B^V$  (GaAs, AlAs, GaP, InP и др.) и твердые растворы на их основе, соединения  $A^{II}B^{VI}$  и многие другие, а также широко известные диэлектрические материалы и металлы. В последние годы появились и новые чрезвычайно интересные и перспективные для нанoeлектроники углеродные наноструктуры, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки. Очень интересные свойства и широкую перспективу применения в нанoeлектронике имеют тонкие слои гибридных нанокомпозитов, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт.

В данном учебном пособии для студентов ВУЗов рассматриваются вопросы по программе курса «Материалы и методы нанотехнологии», входящего в учебный план по подготовке специалистов по направлению «Нанотехнология».

В первой главе учебного пособия рассматриваются размерные эффекты, характерные особенности и свойства наночастиц, которые зависят от размера последних. Показано, что уменьшение размера частиц или структурных элементов твердого тела (кристаллов, зерен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению их свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер частиц не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм.

Вторая глава посвящена методам получения, структуре и свойствам новых материалов для нанoeлектроники — фуллеренов, углеродных нанотрубок и ленгмюровских молекулярных пленок.

Фуллерены являются во многих отношениях идеальными квантовыми точками, они имеют шанс стать самой маленькой схемой в компьютерном нанопроцессоре. Фулле-

рены используются как прекурсоры для роста алмазных пленок и пленок карбида кремния, перспективных для применения в высокотемпературной электронике и оптоэлектронике. Фуллерены также выступают в роли строительного материала для создания различного рода наноструктур, например, фуллеритов — полимерных фуллеренов. Фуллериты имеют ряд уникальных электропроводящих и магнитных свойств, обладают сильно нелинейными оптическими свойствами и перспективны для применения в качестве оптических ограничителей интенсивного лазерного излучения, фоторефрактивных сред для записи динамических голограмм и др.

Углеродные нанотрубки представляют собой нанообъект типа нанопроволоки, который является, собственно, «нано» только в двух измерениях, а в третьем — относится к «микро» объектам. Это — один из перспективных материалов для разнообразных применений, поскольку углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими свойствами, включая прочность, жесткость, ударную вязкость, химическую стойкость, теплопроводность и, что, возможно, важнее всего, обладают очень высокой электропроводностью. Они могут быть идеальными соединительными проводниками в наносхемах, характеризуются интенсивной эмиссией электронов при приложении небольшого электрического поля, что может использоваться для усовершенствования плоских панельных дисплеев. Приводятся и другие примеры применения углеродных нанотрубок в нанoeлектронике.

В третьей главе рассматриваются гетерогенные процессы формирования твердотельных нанокластеров, упорядоченных структур наночастиц, самоорганизованных коллоидных структур, тонких наноструктурированных слоев и слоев гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт. Подробно описано влияние наноструктурирования на различные свойства этих материалов, в том числе и на магнитные. В настоящее время большой интерес вызывают эффекты гигантского магнетосопротивления. Последние достижения в области разрабо-



ток устройств с использованием этого эффекта связаны с созданием высокочувствительных датчиков для регистрации очень слабых магнитных полей. Применение ГМС-структур может в корне изменить все промышленное производство устройств магнитной записи на жесткие диски. Наноструктурирование позволяет получать материалы с регулируемыми электромагнитными свойствами. В результате такого наноструктурирования магнитных сплавов возникают новые возможности создания магнитомягких или магнито-жестких материалов с улучшенными механическими свойствами.

Методы получения упорядоченных наноструктур с механизмом самоорганизации, формирование квантовых ям, проволок и квантовых точек с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), газофазной эпитаксии слоев из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) и ионного синтеза описаны в четвертой главе. Здесь же обсуждаются механизмы аккомодации механического напряжения в гетероструктурах из-за рассогласования параметров решеток материалов, входящих в гетероструктуры, и механизм, приводящий к формированию квантовых точек. На эффект самоорганизации возлагаются большие надежды, связанные с проектированием завершенных технологических процессов для создания наноэлектронных систем и дешевым производством их в промышленном масштабе. Приводятся примеры приборов на квантовых ямах и квантовых точках.

Природа располагает прекрасными примерами создания функциональных наноструктур. Такими структурами являются уже упоминавшиеся фуллерены и углеродные нанотрубки. Очевидно, что при наличии развитой технологии твердых тел логично не ограничиваться лишь природными нанообъектами, поэтому в последние годы идет активный поиск методов, позволяющих искусственно создавать двух- и трехмерные полупроводниковые наноструктуры разнообразной формы с заданием высокой точности геометрических размеров. Недавно сотрудниками Института

физики полупроводников Сибирского отделения РАН был предложен такой метод, основанный на использовании гетероэпитаксиальных структур, выращенных методом МЛЭ [5]. Суть подхода к изготовлению полупроводниковых структур контролируемого размера и состава в виде нанотрубок, нанооболочек, спиралей, колец, нановолокон и других наноструктур состоит в освобождении напряженной полупроводниковой пленки с помощью селективного травления жертвенного слоя в эпитаксиальной гетероструктуре. Эти вопросы рассмотрены в пятой главе.

Технологическое оборудование для исследования поверхности твердых тел и создания наноструктур (сканирующий туннельный микроскоп — СТМ, атомно-силовой микроскоп — АСМ и другие микроскопы ближнего поля), физические эффекты, используемые в туннельно-зондовой нанотехнологии, и методы зондовой нанотехнологии рассматриваются в шестой главе. Здесь же излагаются различные методы записи информации с применением сканирующих зондовых микроскопов. Рассмотрен электрохимический массоперенос с использованием СТМ, позволяющий с высоким разрешением формировать рисунок металлизации, что может пригодиться в нанолитографии. При подготовке этой главы автор обращался к прекрасно написанной книге В. Л. Миронова «Основы сканирующей зондовой микроскопии» [2].

В последней, седьмой главе описаны литографические методы формирования наноструктур. Наряду с широко используемыми в микроэлектронике, а сегодня и в нанoeлектронике, методами литографии (рентгеновская, электронная и ионная литографии) рассмотрены новые недавно появившиеся методы, такие как перьевая нанолитография, литография наносферами, нанопечатная литография, литографически индуцированная самосборка наноструктур, литография с помощью локального анодного окисления с применением атомно-силового микроскопа с проводящим зондом. Для масштабного производства наноструктур боль-

шую перспективу имеет нанопечатная литография, которая отличается своей простотой и может быть дешевой. Литография наносферами хорошо подходит для формирования матриц с одинаковыми наноструктурами, например, матриц квантовых точек.

Автор благодарен профессору Л. Н. Патрикееву за ценные замечания по содержанию учебного пособия и поддержку, благодаря которой это пособие вышло в свет.

# 1. Предмет изучения

Тот, кто раньше овладеет  
нанотехнологией, займет ведущее  
место в техносфере будущего.

*Э. Тейлор*

До настоящего времени традиционная интегральная электроника развивалась путем последовательного уменьшения элементов (биполярных и МДП транзисторов, диодов и др.) от микронных до субмикронных размеров по законам скейлинга (пропорциональное уменьшение всех размеров элемента ИС). Это вызвано стремлением повысить степень интеграции, увеличить быстродействие ИС и снизить энергопотребление. Наряду с этим совершенствовалось и технологическое оборудование с последовательным улучшением традиционных методов литографии, эпитаксии и получения тонких слоев различных материалов.

Однако уменьшающийся процент выхода годных структур, значительное увеличение времени изготовления схем из-за увеличения их сложности и в связи с этим многократно увеличивающиеся материальные затраты обусловили качественные изменения в развитии электронной техники. Совершенствование технологического оборудования происходило в направлении увеличения локальности и уровня сложности воздействия. Причем повышение локальности привело к необходимости перехода от групповых методов формирования структур к индивидуальным. В связи с этим возникла необходимость использования качественно новых технологических методов, позволяющих обеспечить высокую локальность и разнообразие воздействий, необходимых для создания все уменьшающихся в размерах новых структур.

Традиционные методы оптической литографии из-за больших длин волн излучения непригодны для формирования областей нанометровых размеров с разрешающей способностью до долей нанометра. Синхротронное излучение не обеспечивает нанометровых размеров при применении традиционных технологий нанесения и травления резиста. Электронно-лучевой метод в принципе позволяет обеспечить высокую локальность воздействия фокусировкой луча до нанометровых размеров, однако высокая энергия коллимированных электронов приводит к значительному рассеянию пучка в подложке, увеличению числа дефектов и к разрушению подложки. То же можно сказать и о сфокусированных ионных пучках.

Противоречие между разрешающей способностью метода и разрушающим действием частиц при значительном пространственном разделении источника частиц и подложки разрешить не удастся. Эту проблему можно решить одним единственным способом — приблизить источник частиц к подложке, т. е. использовать принцип ближнего поля. Это позволяет повысить разрешение вплоть до атомного, уменьшить энергию частиц до величин, меньших энергии тепловых колебаний решетки, и тем самым избежать разрушения подложки.

Принцип ближнего поля впервые был реализован швейцарскими физиками, нобелевскими лауреатами 1986 года, сотрудниками исследовательской лаборатории фирмы IBM в Цюрихе Гердом Биннигом и Генрихом Рорером, создавшими уникальный физический прибор — сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Работа прибора основана на квантово-механических закономерностях и, следовательно, его возможности близки к фундаментальным физическим пределам. С помощью сканирующей туннельной микроскопии получили развитие совершенно новые методы исследования поверхности твердых тел, позволяющие «увидеть» их микротопологию с атомным разрешением, что недоступно лучшим электронным микроскопам. Кроме того, СТМ и последующие его модификации стали технологическими инструментами, которые способны работать с отдельными атомами и молекулами.

## 1.1. Понятие о нанотехнологии

С появлением СТМ интенсивное развитие получило исследование и создание наноразмерных (с низкой мерностью) объектов величиной приблизительно от долей нанометра до 100 нм. Отсюда и пошли названия нанонаука, наноинженерия, наноэлектроника и нанотехнология. К объектам нанотехнологии относятся как индивидуальные частицы, пленки, стержни, трубки (т. е. двух-, и одномерные образования, а также нульмерные объекты — квантовые точки, здесь под мерностью структуры понимается число ее макроразмеров), так и консолидированные наноструктурные и нанопористые материалы и наноустройства. Верхний предел указанного выше интервала размеров чисто условен, а нижний определяется размерами атомов и молекул.

Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых реализуется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Нанотехнология подразумевает умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой молекулярной (точнее надмолекулярной) организацией. Они являются искусственными образованиями и характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами.

Нанонаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе. Ее развитие за последнее десятилетие связано в основном с разработкой новых методик создания, исследования, описания и модификации наноструктур.

Наноинженерия обеспечивает поиск эффективных методов использования наноструктур.

## 1.2. Классификация нанообъектов

При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень маленьких свойства образца сначала остаются неизменными, затем начинают медленно меняться, а при

размерах менее 100 нм могут измениться радикально. Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то такая структура называется квантовой ямой. Это — двумерный нанобъект. К таким нанобъектам относятся тонкие пленки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе пленки Ленгмюра–Блоджетт) и другие.

Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют квантовой проволокой. Это — одномерный нанобъект. К одномерным нанобъектам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, квантовые проволоки, нанотрубки и др.

Предельный случай процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется квантовой точкой, наночастицей или кластером. Это — нульмерные объекты. К этому типу нанобъектов относятся наночастицы различных твердых тел, коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, капли различных жидкостей, газовые пузырьки и др.

Эпитет «квантовый» в названиях этих трех типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов проявляются свойства квантовомеханической природы.

### **1.3. Размерные эффекты и свойства нанобъектов**

Классификация нанобъектов по их мерности важна не только с формальной точки зрения. В соответствии с принципом Эренфеста геометрия частиц (мерность пространства) существенно влияет на характер зависимостей, связывающих физические параметры. Так, показатель степени при расстоянии в законах тяготения Ньютона ( $F = Gm_1m_2r_{12}^{-2}$ , где  $m_1$  и  $m_2$  — массы тел,  $r_{12}$  — расстояние между материальными точками,  $G$  — гравитационная постоянная) и электростатического взаимодействия Кулона ( $F = kq_1q_2r_{12}^{-2}$ , где  $q_1$  и  $q_2$  — величины взаимодействующих зарядов,  $r_{12}$  — расстояние между ними,  $k$  — коэффициент, зависящий от выбора системы

единиц) в случае трехмерного пространства равен  $-2$ , а в случае двумерного он имеет значение  $-1$ . Другим примером, подтверждающим выполнение принципа Эренфеста, является разная зависимость теплоемкости твердых тел при постоянном объеме  $C_v$  от температуры  $T$  в области достаточно низких температур. Так, экспериментально установлено, что для слоистых структур (например, для графита и галлия) вместо закона кубов Дебая для изотропных материалов выполняется закон квадратов ( $C_v \sim T^2$ ), а для цепочечных структур (кристаллы селена, HF,  $\text{BiO}_3$  и  $\text{MgSiO}_3$ ) имеет место линейная зависимость  $C_v \sim T$ . Из теории теплоемкости тонких пленок и тонких стержней (игл), разработанной Лившицем, следует, что при низких температурах зависимости  $C_v(T)$  для двумерных и одномерных объектов существенно отличаются от этих зависимостей для трехмерных кристаллов. Еще один пример относится к теории капиллярности. Эмпирический закон Жюрена (1718 г.), описывающий подъем смачивающих жидкостей в капиллярных трубках за счет молекулярных сил, правильно объяснил Лаплас (1804 год), выдвинувший гипотезу о близкодействии молекулярных сил и что эти силы обратно пропорциональны расстоянию ( $\sim r^{-1}$ ). Следует сказать, что принцип Эренфеста дает физическое обоснование гипотезы Лапласа. Действительно, изменение показателей степени от  $n = -2$  в законе Кулона до  $n = -1$  в гипотезе Лапласа соответствует, по Эренфесту, переходу от трехмерного объекта к двумерному. Приведенные выше закономерности отражают изменения ряда физико-химических свойств нанобъектов по сравнению с соответствующими свойствами макрофазы.

В начале 80-х годов прошлого века было обнаружено, что частицы твердой фазы нанометровых размеров имеют особые механические, оптические, электрические и магнитные свойства, отличающиеся от аналогичных свойств макросистем, вследствие чего наночастицы нашли широкое применение в различных областях науки и техники. В настоящее время уже четко установлено, что многие фундаментальные свойства веществ (температура плавления, остаточный магнетизм, ширина запрещенной зоны в полупроводниках) в значительной степени определяются размерами кристал-



лов в нанометровом интервале. Например, для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления. Известно также, что прочность нитевидных кристаллов и волокон может быть в несколько раз больше прочности макроскопических тел. Частицы наноразмеров обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химической реакции с их участием. Это свойство наночастиц используется при создании катализаторов. Следует также отметить, что в наночастицах могут возникнуть фазы, которые не обнаруживаются в макросистемах. Таким образом, принцип Эренфеста имеет фундаментальное значение.

#### 1.4. Определение наночастицы

Наночастицы состоят из объединений нескольких и примерно до  $10^6$  атомов, поэтому их свойства отличаются от свойств тех же атомов, связанных в объемном веществе. Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами  $< 100$  нанометров, т. е. частицы с радиусом  $< 100$  нм могут считаться наночастицами. Это определение наночастицы не совсем удовлетворительно, поскольку оно не учитывает различия между молекулами и наночастицами. Множество молекул состоит из большого числа атомов, особенно молекулы биологического происхождения. Между ними и наночастицами невозможно провести четкой грани. Они могут быть построены как посредством сборки отдельных атомов, так и дроблением объемного материала. Для определения понятия наночастицы необходимо ввести параметр, который бы четко позволял отделять наночастицы от других образований. Таким параметром является характеристическая или критическая длина. Размеры наночастиц, меньшие, чем критические длины, характеризующие многие физические явления, и придают наночастицам уникальные свойства, делая их такими интересными для различных приложений. Вообще, многие физические свойства определяются некоторой критической длиной, например, характерным расстоянием тепловой

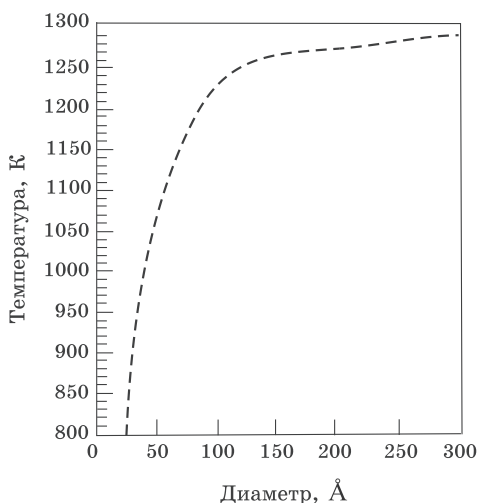
диффузии, или длиной рассеяния. Электропроводность металла в большой степени зависит от расстояния, которое электрон проходит между двумя соударениями с колеблющимися атомами или атомами примеси в твердом теле. Это расстояние называется средней длиной свободного пробега, или характеристической длиной рассеяния. Если размер частицы меньше какой-либо характеристической длины (величины), возможно появление новых физических и химических свойств.

Можно принять за рабочее следующее определение: *наночастица* — это агрегат атомов с размерами от долей нанометра и примерно до 100 нм, рассматриваемый как часть объемного материала, но с размерами меньше характеристических длин некоторых явлений.

При наноструктурировании материалы могут получать новые свойства и необычайные характеристики. В основе такого поведения, как только что говорилось, лежит тот факт, что с каждым свойством вещества связана характеристическая, или критическая длина. Многие свойства твердых тел зависят от характерных размеров. Основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне. Один из наиболее важных примеров такого поведения демонстрируют частицы полупроводника с размерами порядка квантовой длины волны электрона или дырки. Это — квантовые точки (кластеры или точнее — искусственные атомы), лежащие в основе работы лазеров на квантовых точках (использующихся сейчас для чтения компакт-дисков) и являющиеся весьма перспективными для использования в нанoeлектронике.

При изучении объемных материалов микроскопические детали усредняются. В традиционных областях физики — механике, электромагнетизме, оптике, имеющих дело с макромасштабами, изучаются образцы с размерами от миллиметров до метров и более. Свойства таких материалов — это усредненные характеристики — плотность и модуль Юнга в механике, электрическое сопротивление и намагниченность в электромагнетизме, диэлектрическая проницаемость в оптике. Когда имеем дело с объектами в микрометровом

или нанометровом диапазоне, многие свойства материала, например, механические, сегнетоэлектрические и ферромагнитные, изменяются. Интересно ответить на вопрос, при каком количестве атомов кластер (квантовая точка) начинает вести себя как объемное вещество? Для кластера, содержащего менее 100 атомов, энергия ионизации, т. е. энергия, необходимая для удаления из кластера одного электрона, отличается от работы выхода электрона из объемного материала. Температура плавления кластеров золота становится такой же, как и у объемного золота, при размерах кластера с числом атомов более 1000. На рис. 1.1 показана зависимость температуры плавления наночастиц золота в зависимости от их диаметра. Среднее расстояние между атомами в кластере меди приближается к значению в объемном материале при размерах кластера, содержащего около 100 атомов. Вообще оказывается, что разные физические свойства кластеров достигают значений, характерных для объемных материалов, при разных размерах кластера. Размеры кластера, при которых происходит переход к поведению объемного материала, оказываются зависящими от измеряемой характеристики.

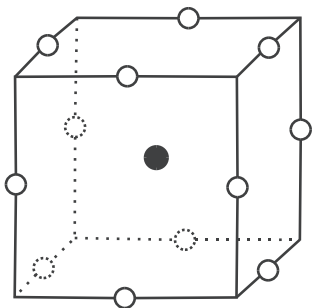


**Рис. 1.1.** Температура плавления наночастиц золота в зависимости от диаметра наночастицы ( $10 \text{ Å} = 1 \text{ нм}$ )

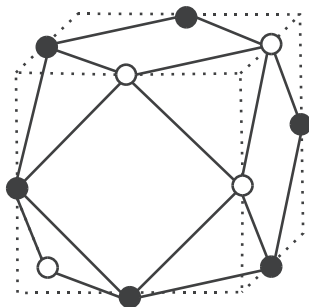
## 1.5. Характерные особенности нанобъектов

### 1.5.1. Кристаллическая решетка и магические числа

Большинство металлов кристаллизуется либо в плотноупакованную гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку (Ag, Al, Au, Cu, Pb, Rh), либо в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку (Mg, Nd, Os, Re, Y, Zn). Каждый атом в обеих плотноупакованных решетках имеет 12 соседей. На рис. 1.2 показаны 12 соседей атома, находящегося в центре куба (выделен темным цветом) для ГЦК решетки. Такие 13 атомов составляют наименьшую из теоретически возможных наночастиц для ГЦК решетки. На рис. 1.3 показан четырнадцатигранник с минимальным объемом, образуемый соединением этих атомов плоскими гранями, который назвали кубоктаэдром. У этого 14-гранника — шесть квадратных граней и 8 граней в форме равностороннего треугольника. Если нарастить на частицу еще один слой, то есть добавить к этим 13-ти атомам еще 42, то получится частица той же декатессараэдрической формы из 55 атомов. Добавляя слои к такой частице, можем получить еще большие по размеру наночастицы. Они образуют ряд кластеров с суммарным количеством атомов  $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ ,



**Рис. 1.2.** Элементарная ячейка ГЦК, построенная вокруг центрального атома (затемнен), включает 12 его ближайших соседей



**Рис. 1.3.** Тринадцатиатомная наночастица с ГЦК, имеющей форму 14-гранника

которые называют структурными магическими числами. Магические числа означают, что кластеры, состоящие из этого количества атомов, более стабильны, чем другие кластеры. Если использовать ту же процедуру для построения гранецентрированной плотной упаковки (ГПУ) наночастиц, то получим несколько отличный от предыдущего ряд магических чисел, а именно: 1, 13, 57, 153, 321, 581, ... Такое название эти числа носят потому, что они получаются при минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой, характерной для объемных тел. Эти магические числа не имеют никакого отношения к электронной структуре составляющих наночастицу атомов.

Конфигурации атомных кластеров, в которых электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы и порождают электронные магические числа:  $N = 3, 9, 20, 36, 61, \dots$  для ГЦК-структур.

### **1.5.2. Геометрическая структура**

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки. Рентгеновская дифракция для частиц алюминия размером 80 нм показывает элементарную ячейку ГЦК решетки такую же, как и у объемного алюминия. Однако в некоторых случаях малые частицы с размером  $< 5$  нм могут иметь другую структуру. Например, показано, что частицы золота размерами 3 ... 5 нм имеют икосаэдрическую структуру, хотя в объеме золото кристаллизуется в ГЦК решетку.

### **1.5.3. Химическая активность и пассивация наночастиц**

Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства влияния размеров наночастиц на их реакционную способность. В частности, обнаружена зависимость реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других метал-

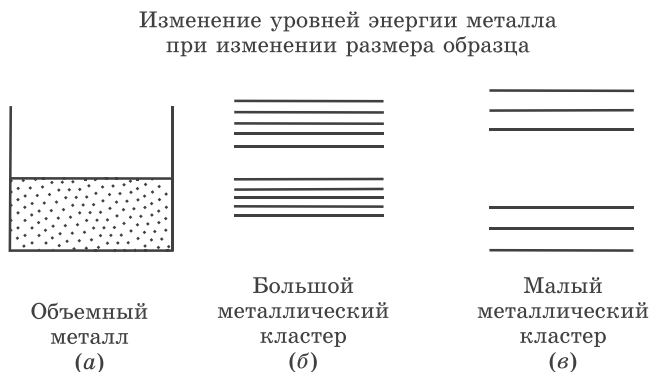
лов. Так, у наночастиц золота размером менее 3...5 нм, имеющих, в отличие от ГЦК решетки объемного материала, икосаэдрическую структуру, обнаружена высокая каталитическая активность. Это привело к созданию освежителей воздуха на основе золотых наночастиц на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -подложке. Так как некоторые наночастицы из чистых металлов, например, такие как  $\text{Au}_{55}$  или  $\text{Al}_{13}$ , обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни, их можно стабилизировать лигандами, путем присоединения неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам. Наночастицы  $\text{Au}_{55}$  изучались, например, в лиганд-стабилизированном виде  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  с диаметром 1,4 нм, где  $\text{PPh}_3$  — органическая группа.

Если бы можно было поместить в воздухе изолированную наночастицу алюминия, она немедленно окислилась бы кислородом воздуха и покрылась слоем оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 80-нанометровых частиц алюминия, пассивированных кислородом, показывает, что слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на их поверхности составляет 3...5 нм. Наночастицы могут быть получены и застабилизированы в жидких средах, что исключает контакт с воздухом.

#### 1.5.4. Электронная структура

Когда частица металла уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность состояний в зоне проводимости — верхней зоне, содержащей электроны — радикально меняется. Непрерывная плотность состояний в зоне заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут оказаться больше, чем тепловая энергия  $kT$ , что приводит к образованию энергетической щели. Изменение электронной структуры при переходе от объемного кристалла к большому кластеру, а затем — к маленькому кластеру с размерами меньше 15 атомов, показано на рис. 1.4.

Маленький кластер аналогичен молекуле с ее дискретным набором энергетических уровней, связывающими и антисвязывающими орбиталями. В конце концов, можно уменьшить кластер до размеров, при которых расстояние между противоположными гранями приблизится к длине волны электрона. В таком случае энергетические уровни могут быть получены



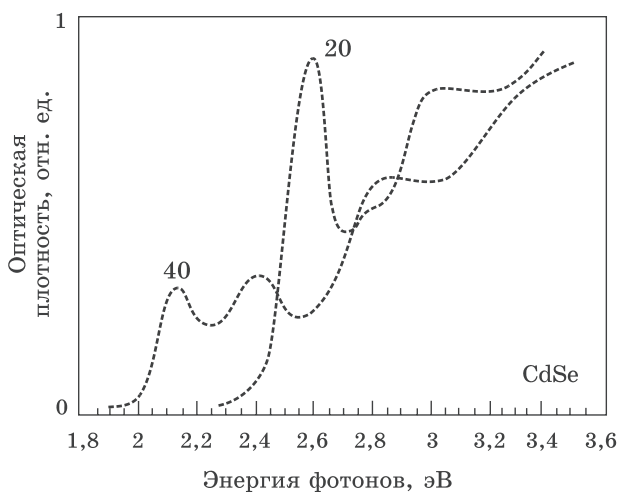
**Рис. 1.4.** Пример изменения уровней энергии металла при уменьшении количества атомов: *а* — валентная зона объемного металла; *б* — в большом кластере из 100 атомов возникает запрещенная зона; *в* — маленький кластер, состоящий из трех атомов

путем рассмотрения квантовой задачи о частице в потенциальной яме. Интересно отметить, что квантовый размерный эффект появляется в полупроводниках при больших размерах, чем в металлах, из-за большей длины волны электронов и дырок в полупроводниках. В полупроводниках длина волны может достигать микрометра, в то время как в металлах она составляет порядка 0,5 нм.

Из-за того, что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров. Этот факт имеет большое значение для проектирования катализаторов.

### 1.5.5. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц

Название — полупроводниковые наночастицы — несколько обманчиво. Наночастицы германия или кремния сами по себе не являются полупроводниками. Замечательным свойством наночастиц полупроводящих материалов является резко выраженное отличие их оптических свойств от свойств объемного материала. Оптические спектры поглощения существенно сдвигаются в сторону уменьшения длин



**Рис. 1.5.** Спектр оптического поглощения наночастиц CdSe размером 20 нм и 40 нм

волн (в голубую сторону спектра) при уменьшении размеров частиц. На рис. 1.5 показаны спектры поглощения наночастиц CdSe двух разных размеров, измеренные при температуре 10 К. Видно, что наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы. Так как граница поглощения возникает из-за наличия щели в энергетическом спектре, это означает, что щель увеличивается с уменьшением частицы. Наблюдается также увеличение интенсивности поглощения при уменьшении размеров наночастицы.

### 1.5.6. Размерные эффекты и особенности наноструктур

Интересно выяснить, чем нанобъекты отличаются от объемных материалов. Возьмем в качестве типичного материала GaAs — полупроводник типа  $A^{III}B^V$ . Параметр решетки этого материала составляет  $a = 0,565$  нм, а объем элементарной ячейки —  $0,180$  нм<sup>3</sup>. Каждый тип атомов образует свою ГЦК подрешетку, а эти подрешетки сдвинуты одна



относительно другой на вектор  $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$  по диагонали куба. Решетка содержит около 22 атомов на кубический нанометр, а квантовая точка кубической формы со стороной 10 нм состоит из  $5,56 \cdot 10^3$  элементарных ячеек.

Для ответа на вопрос о количестве атомов, находящихся на поверхности наночастицы, удобно пользоваться следующей формулой для кубической частицы со структурой цинковой обманки, присущей GaAs. Если взять элементарную ячейку в виде, показанном на рис. 1.3, а наноструктуру представить состоящей из  $n^3$  таких ячеек, то можно показать, что число атомов на поверхности  $N_S$ , полное число атомов  $N_V$  и сторона куба  $d$  записываются как

$$N_S = 12n^2, \quad N_V = 8n^3 + 6n^2 + 3n, \quad d = na = 0,565n.$$

В табл. 1.1 приведены значения  $N_S, N_V$  и  $d$  и доли атомов на поверхности  $N_S/N_V$  для разных  $n$ . *Большой процент атомов, находящихся на поверхности при малых  $n$ , является одним из принципиально важных факторов, приводящих к различию свойств наноструктур и объемных материалов.* Таблица составлена для кубических наночастиц со структурой алмаза. Легко составить аналогичную таблицу для наночастиц с ГЦК решеткой. Из их сопоставления можно увидеть, что качественно результаты не отличаются, хотя из такого сопоставления следует, что у ГЦК наночастиц доля атомов на поверхности, при том же их полном количестве в частице, больше. Этого и следовало ожидать, так как при вышеприведенном способе вычислений в качестве поверхностных учитывается только один из двух типов атомов в структуре арсенида галлия.

Движение носителей заряда в проводниках и полупроводниках под действием приложенного электрического поля иногда прерывается рассеянием на фонах, примесях, а также на дефектах нульмерных (вакансии и атомы в междоузлиях), одномерных (краевые дислокации), двумерных (границы зерен, дефекты упаковки, двойники, свободные поверхности) и трехмерных (поры, кластеры вакансий, зародыши другой фазы, микротрещины). Все эти дефекты могут вызывать рассеяние электронов и, следовательно, лимити-

Таблица 1.1

**Количество атомов на поверхности  $N_S$ , в объеме  $N_V$  и процент атомов  $N_S/N_V$  на поверхности кубической наночастицы со структурой алмаза**

$n$	Размер $na$ (нм)*	Полное количество атомов	Количество атомов на поверхности	Процент атомов на поверхности
2	1,13	94	48	51,1
3	1,70	279	108	38,7
4	2,26	620	192	31,0
5	2,83	1165	300	25,8
6	3,39	1962	432	22,0
10	5,65	8630	1200	13,9
15	8,48	$2,84 \cdot 10^4$	2700	9,5
25	14,1	$1,29 \cdot 10^5$	7500	5,8
50	28,3	$1,02 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^4$	2,9
100	56,5	$8,06 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	1,5

\* Приведены значения для GaAs ( $a = 0,565$  нм)

ровать электропроводность. Однако следует отметить, что некоторые наноструктуры слишком малы для того, чтобы у них присутствовали внутренние дефекты. Следовательно, *нанобъекты с размерами, лежащими в нижней области диапазона наноразмеров, вероятнее всего являются бездефектными.*

Еще один размерный эффект вызван разной степенью легирования полупроводников. Для обычных концентраций доноров от  $10^{14}$  до  $10^{16}$  см $^{-3}$ , в квантовой точке размером 100 нм в среднем будет от  $10^{-1}$  до  $10^3$  электронов проводимости. Нижний предел в  $10^{-1}$  электронов на точку означает, что лишь в одной квантовой точке из десяти будут находиться такие электроны. Еще меньшие квантовые точки со сторо-

ной куба 10 нм будут иметь один электрон в среднем при концентрации примеси  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а для концентрации  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  присутствие электрона будет очень маловероятным. Вот почему ранее высказывалось мнение, что наночастицы германия или кремния сами по себе не являются полупроводниками. Аналогичный анализ можно провести для квантовых проволок и квантовых ям. В результате окажется, что такие квантовые структуры обычно характеризуются очень малыми значениями концентрации электронов, которые могли бы участвовать в переносе тока. Это приводит к явлениям *одноэлектронного туннелирования и кулоновской блокады*.

### 1.5.7. Размерность объекта и электроны проводимости

В трехмерных электронных системах макроскопических размеров электроны проводимости делокализованы и свободно движутся по всей проводящей среде. Ясно, что все размеры макроскопического объекта много больше расстояний между атомами. При уменьшении одного или нескольких размеров образца до величин, всего лишь в несколько раз превышающих расстояния между атомами, положение дел кардинально меняется: делокализация в этих направлениях становится невозможной, и электроны остаются локализованными. Если взять, например, лист меди длиной 10 см, шириной 10 см и толщиной 3,6 нм, которая соответствует 10 элементарным ячейкам, то электроны проводимости будут делокализованы в плоскости листа, но будут локализованы по меньшему измерению. Такой объект, как уже известно, называется квантовой ямой. Уменьшив теперь и ширину листа тоже, например, до 3,6 нм, мы получим квантовую проволоку, длинную в одном направлении, но с диаметром, составляющим нанометры. Электроны в ней делокализованы и свободно движутся только вдоль проволоки, но оказываются локализованными в поперечных направлениях. И, наконец, в квантовой точке, которую можно получить, укоротив квантовую проволоку до наноразмеров и которая может вы-

глядеть как крошечный куб, короткий цилиндр или шар с размерами в несколько нанометров, электроны локализованы по всем трем пространственным направлениям, так что делокализации вообще не происходит.

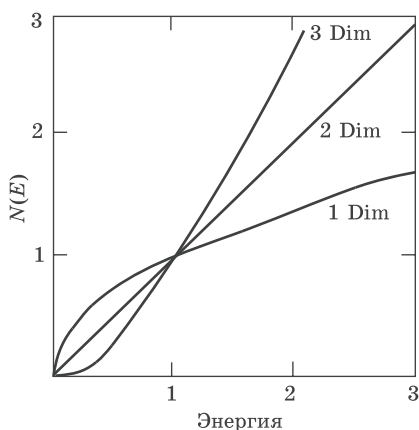
### 1.5.8. Ферми-газ и плотность состояний

Из физики твердого тела известно, что электроны в металле движутся почти без помех и ведут себя как газ, называемый Ферми-газом. Каждый электрон обладает уникальными значениями волновых чисел  $k_x, k_y$  и  $k_z$ . Эти значения  $k_x, k_y, k_z$  различных электронов образуют решетку в  $k$ -пространстве, называемом также обращенным пространством. При температуре, равной абсолютному нулю, электроны Ферми-газа занимают все узлы решетки в обращенном пространстве от начального значения  $k=0$  вплоть до расстояния  $k_F$ , что соответствует значению энергии, называемому энергией Ферми  $E_F$  и равному

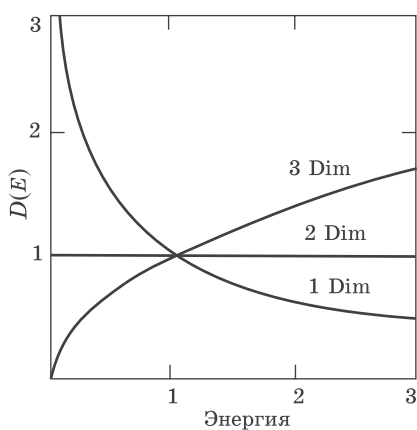
$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m,$$

где  $\hbar = h/2\pi$  — приведенная постоянная Планка. В предположении, что образец имеет форму куба со стороной  $L$ , его объем в обычном координатном пространстве составляет  $V = L^3$ . Расстояние между двумя соседними электронами в  $k$ -пространстве составляет  $2\pi/L$ , и при абсолютном нуле все электроны проводимости в нем равноудалены друг от друга, располагаясь внутри сферы радиусом  $k_F$  и объемом  $4\pi k_F^3/3$ .

Количество электронов проводимости с заданной энергией зависит от величины этой энергии, а также от размерности пространства. Это происходит из-за того, что в трех измерениях область, в которой находятся электроны, имеет вид шара объемом  $4\pi k_F^3/3$ , в двух измерениях — круга площадью  $\pi k_F^2$ , а в одном измерении — отрезка длиной  $2k_F$ . Если разделить объемы этих областей на объем элементарной ячейки в  $k$ -пространстве и использовать выражение для  $E_F$ , приведенное выше, для исключения  $k_F$  из формулы, можно получить зависимость количества электро-



**Рис. 1.6.** Зависимость количества электронов проводимости  $N(E)$  от энергии  $E$  в случаях делокализации по одному, двум и трем измерениям

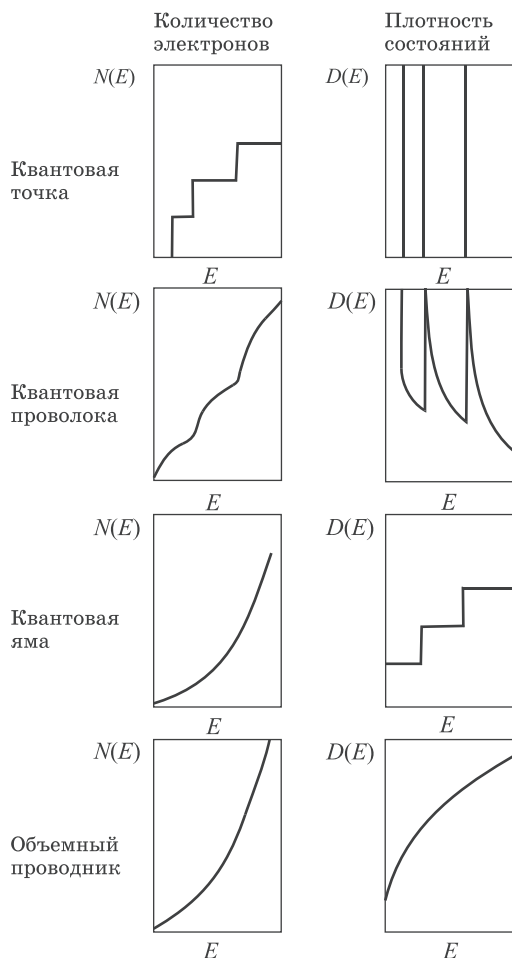


**Рис. 1.7.** Плотность состояний  $D(E)$  как функция энергии для электронов проводимости в случаях делокализации по одному, двум и трем измерениям

нов  $N$  с энергией  $E$  от величины этой энергии, изображенную на рис. 1.6.

Наклоны кривых  $N(E)$ , показанных на рис. 1.6, дают плотность состояний  $D(E)$ , более строго определяемую как производная  $D(E) = dN/dE$ . Получающиеся при разных значениях размерности объекта величины  $D(E) = dN/dE$  как функция энергии  $E$  показаны на рис. 1.7. Из графиков видно, что в одномерных объектах плотность состояний уменьшается с ростом энергии, в двумерных — постоянна, а в трехмерных — растет с увеличением энергии. Таким образом, поведение  $D(E)$  в этих трех случаях существенно различается, что очень важно для понимания электрических, тепловых и других свойств металлов и полупроводников. Это означает, что электронные и многие другие свойства металлов и полупроводников радикально изменяются при переходе от трехмерных к низкоразмерным структурам.

Из теории твердого тела следует, что для системы, ограниченной в  $3-d$  направлениях и неограниченной в  $d$  направле-



**Рис. 1.8.** Количество электронов  $N(E)$  и плотность состояний  $D(E)$  в зависимости от энергии  $E$  для четырех типов квантовых структур

ниях, плотность квантовых состояний  $D(E)$  в общем случае можно выразить формулой

$$D(E) \sim \sum (E - E_n)^{0,5d-1},$$

где  $E_n$  — уровни, возникающие вследствие ограничения. Графики зависимостей количества электронов  $N(E)$  и плот-

ности состояний  $D(E)$  от энергии  $E$  приведены на рис. 1.8 для объемного материала, квантовых ям, квантовых проводов и квантовых точек. Заметим, что определяющим фактором влияния на различные электронные и иные свойства обладает плотность состояний  $D(E)$ , а она в рассматриваемых случаях трех наноструктур радикально различается, причем каждый из этих графиков демонстрирует свои существенные особенности. Возможно, например, проследить плавный переход между  $2D$ - и  $3D$ -структурами. Для этого необходимо увеличить ширину слоев, и в этом случае  $E_n$  будет стремиться образовывать псевдоконтинуум. Можно также получить сверхрешетку с равноотстоящими квантовыми ямами. Когда они располагаются достаточно близко друг к другу, состояния  $E_n$  уширяются в  $1D$ -зоны, ступеньки в плотности состояний на рис. 1.8 становятся глаже, а плотность состояний  $D(E)$  стремится к такому же поведению, как и  $3D$ -материал. Из этого следует, что природа размерности и локализации, связанная с конкретной наноструктурой, оказывает явно выраженное влияние на ее свойства. Такое рассмотрение можно использовать для предсказания характеристик наноструктур, а также для идентификации типа структуры по ее свойствам. В то же время все эти случаи являются прекрасным примером общих соображений об образовании зонной структуры.

### 1.5.9. Свойства, зависящие от плотности состояний

**Теплоемкость твердых тел  $C$**  — это количество теплоты, которое необходимо передать телу для повышения его температуры на один градус. Основной вклад в теплоемкость вносит энергия, требуемая для возбуждения колебаний решетки, а она зависит от фононной плотности состояний  $D_{PH}(E)$ , которая в свою очередь зависит от размерности объекта. В металлах при низких температурах становится существенным и вклад электронной теплоемкости  $C_e$ , которая зависит от плотности состояний на поверхности Ферми:

$$C_e = \pi^2 D(E_F) k^2 T / 3,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

**Магнитная восприимчивость**  $\chi = M/H$  является мерой намагниченности  $M$ , или магнитного момента, возникающего под действием магнитного поля  $H$  в единице объема образца. Вклад электронов проводимости в  $\chi$  называется восприимчивостью Паули и задается выражением

$$\chi_e = \mu_B^2 BD(E_F),$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора. Величина  $\chi_e$  пропорциональна плотности состояний на поверхности Ферми и не зависит от температуры.

**Интенсивность рентгеновского излучения.** При облучении металлической мишени, например, алюминия быстрыми электронами, энергия которых достаточна для выбивания электрона с некоторого внутреннего уровня атома, оставшийся пустым уровень образует дырку во внутренней зоне. Электрон из зоны проводимости может рекомбинировать с такой дыркой с испусканием кванта излучения. Интенсивность излучения пропорциональна плотности состояний электронов проводимости, так как вероятность захвата дыркой электрона с заданной энергией пропорциональна  $D(E)$ . Таким образом, спектр испускаемого излучения отражает энергетическую зависимость плотности состояний.

## 1.6. Что сулит нам развитие нанотехнологии?

Широкий интерес к нанотехнологии в последнее время объясняется по крайней мере тремя обстоятельствами. Во-первых, он связан с надеждами получить с ее помощью принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, намного превосходящими их современный уровень, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биологии, медицины и т. д. Во-вторых, нанотехнология и нанонаука оказались широкими междисциплинарными областями, в которых сейчас интенсивно работают специалисты по физике, химии, биологии, медицине, технологии, компьютерной технике, экономике, социологии и других областей. В-третьих, нанопроблематика выявила много пробелов в наших как фундаментальных, так и при-



кладных знаниях о материи, что также способствовало концентрации внимания ученых и инженеров на этих проблемах.

Наноструктуры фундаментально отличаются от микроструктур, образующих основу технологии современной микроэлектроники. Хотя микроструктуры также слишком малы для непосредственного наблюдения и изучения, их свойства в основном описываются законами макроскопической физики. Характеристики наноструктур — особенно электрические и магнитные — описываются преимущественно законами квантовой физики. Поэтому они могут стать ключевыми компонентами аппаратуры для информационных технологий нового типа. Малые размеры наноструктур позволяют упаковывать их очень плотно, что дает возможность значительно повысить «информационную емкость» единицы объема запоминающей среды. Плотная упаковка приводит к многообразию электрических и магнитных взаимодействий между элементами структур, что и обеспечивает этим структурам специфические свойства.

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники (физика, химия, материаловедение, биология, медицина и т. д.). Например, было обнаружено, что углеродные нанотрубки на порядок прочнее стали (имея при этом в шесть раз меньший удельный вес), наночастицы способны избирательно проникать в раковые клетки и поражать их, некоторые наноструктуры могут в миллионы раз повысить быстродействие ЭВМ и т. д.

В сущности представляется очевидным, что все природные материалы и системы построены из нанообъектов. Именно в интервале наноразмеров, на молекулярном уровне, природа «прогнозирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов. Например, молекулярные составляющие биологических систем (белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы и их биологические аналоги) являются примерами материалов, чья структура и свойства определяются в наномасштабе. Многие природные наноструктуры и наносистемы образуются при помощи биологических методов самосборки. В нанотехнологии ученые могут многому

научиться у природы. Так, в природе существуют магнито-тактические бактерии, обладающие внутренним «компасом», который направляет их движение в магнитных полях. «Компас» представляет собой соединенные в линию магнитные наночастицы. Каждая частица имеет размер ~25 нм, соответствующий отдельному магнитному домену. Внутри бактерии эти магнитные частицы самопроизвольно выстраиваются в цепочки, образуя компас, ориентация которого обеспечивает (при минимальной массе материала) для бактерии возможность располагаться вдоль силовых линий магнитного поля Земли. Цепь нанокристаллов (используемая этими бактериями для выбора направления движения) демонстрирует действие принципов скейлинга в природе, позволяющее бактериям при минимальной массе биоманитного материала с максимальной эффективностью использовать намагничивание. Пример живой природы можно использовать в технике. Известно, что время перемангивания образца экспоненциально зависит от его объема. Поэтому нанокристаллы, например, частицы окиси железа размером несколько десятков нанометров могут быть использованы для создания быстродействующих магнитных устройств памяти, работающих при комнатной температуре.

С появлением СТМ и его модификаций возникло новое направление получения наноструктур, основанное на субмикронной «сборке». В идеальном варианте (при использовании принципов самоорганизации вещества и «самосборки») такие структуры должны создаваться «снизу вверх» в отличие от практикуемого в настоящее время подхода к ультраминиатюризации «сверху вниз» (т. е. когда мелкие объекты создаются из крупных путем уменьшения размеров по законам скейлинга). Но для создания функциональных ансамблей из наноструктур необходимо знать, каким образом эти структуры могут соединяться друг с другом, знать закономерности объединения изолированных наноструктур различного типа в ансамбли. До сих пор неизвестны принципы взаимодействия и объединения таких структур друг с другом и это сдерживает исследования в области синтеза и применения наноструктурных систем и не позволяет выработать стратегию получения новых функциональных характеристик. Ученые

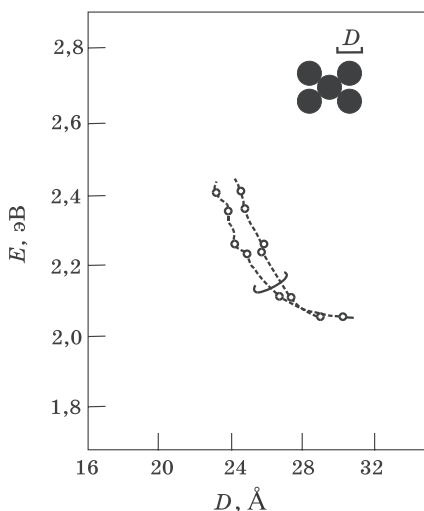
пока только начинают понимать принципы, по которым следует осуществлять конструирование и производство наноструктур и наноустройств. Только после того, как будут поняты принципы, определяющие физико-химические свойства таких материалов, и на этой основе мы научимся моделировать (прогнозировать) свойства получаемых объектов, можно будет добиться большого прогресса в конструировании, изготовлении и сборке наноструктур (это знаменовало бы революцию в науке и технике). С этой точки зрения интересен следующий факт. Ассоциация полупроводниковой промышленности США разработала план непрерывного развития устройств обработки информации (датчики сигналов, процессоры, запоминающие устройства, дисплеи). План подразумевает непрерывную миниатюризацию устройств, увеличение скорости действия и понижение энергопотребления. В соответствии с прогнозом к 2012 году линейные размеры самых миниатюрных элементов некоторых устройств должны снизиться до 50 нм. Однако в указанном плане развитие обозначено только до 2006 года (и до размеров 100 нм), и авторы воздерживаются от прогнозов на более длительный срок. Указанный план заканчивается именно на подходе к наноструктурам, поскольку до сих пор не совсем ясны методы их изготовления (особенно в промышленном масштабе) и совсем неизвестны методы объединения их в более сложные системы. Указывается, что в области размеров меньше 100 нм требуются новые материалы, новая «архитектура» устройств и технологические процессы нового типа.

Многие свойства твердых тел, как уже отмечалось, связаны с характерными размерами, ниже которых эти свойства изменяются. И эти характерные размеры лежат в диапазоне  $10^{-9} \dots 10^{-7}$  м, соответствующем средним размерам атомов и молекул в обычных материалах. Свойства веществ и материалов, образованных структурными элементами с размерами в нанометровом интервале, обусловлены не только малыми размерами структурных элементов, но и проявлением квантово-механических эффектов, волновой природой процесса переноса и доминирующей ролью поверхностей раздела. Управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные

характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных материалов. Это открывает возможность перехода к новому поколению материалов, свойства которых изменяются не путем изменения химического состава компонентов, а в результате регулирования их размеров и формы. Нанотехнологический подход означает такое же, но целенаправленное регулирование свойств объектов на молекулярном уровне, определяющем фундаментальные параметры. Такой подход сулит большие перспективы и для фундаментальной науки (например, для физики конденсированных сред) и для развития технологии изготовления наноструктур с заданными свойствами и сборки из них сложных наносистем. Нанотехнология позволяет регулировать строение вещества и происходящие в нем процессы на фундаментальном уровне, определяющем электронные, химические и биологические свойства. Приведем примеры, подтверждающие это суждение.

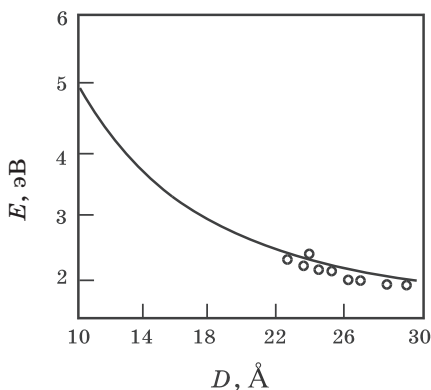
Свойства наноразмерных групп атомов или молекул (кластеров), как выяснилось, зависят от числа атомов ( $N$ ) в кластере, которое может рассматриваться в качестве критического параметра, соответствующего проявлению «наномасштабности». В качестве простого примера можно привести тот факт, что потенциал ионизации отдельного атома обычно вдвое превышает работу выхода электрона из макроскопического вещества. Кроме того, измерения зависимостей потенциала ионизации и электронного сродства кластеров металлов от числа  $N$  содержащихся в них атомов показали, что измеряемые величины при  $N$ , меньшем чем 100...200, изменяются не монотонно, а скачком. Были также обнаружены сильные зависимости от  $N$  химической активности, магнитного момента, поляризуемости и геометрической структуры.

В качестве следующего примера можно привести зависимость оптической ширины запрещенной зоны кремниевого кластера от числа атомов в нем. Кремний в обычных условиях обладает низкой излучательной способностью в оптическом диапазоне, вследствие чего он не используется для производства оптоэлектронных устройств. Объясняется это тем, что в отличие от других полупроводниковых материалов, на-



**Рис. 1.9.** Экспериментальные данные по зависимости оптической ширины запрещенной зоны  $E$  от диаметра  $D$  кремниевых квантовых точек. Два набора данных соответствуют двум разным методам оценки размеров квантовых точек

пример, арсенида галлия, ширина запрещенной зоны кремния мала и кремний — непрямозонный полупроводник, и поэтому в лазерах и других оптических устройствах применяется обычно арсенид галлия. Если бы свойства кремния путем его модификации удалось приблизить к свойствам арсенида галлия, то получился бы универсальный материал, пригодный как для создания интегральных схем, так и для создания оптоэлектронных устройств на одной подложке. Недавно было обнаружено, что оптические свойства крупного кластера атомов кремния, который называется квантовой точкой, при оптическом возбуждении зависят от его размеров. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны (энергии возбуждения) квантовой точки от числа атомов в ней (ее размеров) представлена на рис. 1.9, из которого видно, что с уменьшением размера кластера его оптическое возбуждение значительно усиливается. Этот эффект, называемый квантовым удержанием, позволяет приблизить оптические свойства кремния к свойствам арсенида галлия.



**Рис. 1.10.** Зависимость оптической ширины запрещенной зоны  $E$  от диаметра квантовых точек  $D$ . Сплошная линия — теория, точки — эксперимент. См. рис. 1.9

Например, энергия возбуждения кремниевых квантовых точек согласно рис. 1.9 составляет 2 ... 2,5 эВ, что вдвое превышает оптическую ширину запрещенной зоны кристаллического кремния и даже больше ширины запрещенной зоны арсенида галлия (1,5 эВ). Для оценки роли квантового удержания и интерпретации экспериментальных данных была рассчитана ширина запрещенной зоны больших систем атомов кремния (включая кластеры диаметром до 3 нм). Теоретические и экспериментальные результаты для оптической ширины запрещенной зоны хорошо согласуются друг с другом (рис. 1.10).

Рассмотренные примеры подтверждают предположение о том, что макроскопические свойства материала определяются размером образующих его структурных элементов — кластеров (от одного атома до очень большой их совокупности). В связи с этим открывается перспектива конструирования материалов путем контролируемого образования кластеров, или частиц, по атомам и их дальнейшего использования в качестве либо новых материалов, либо структурных элементов для более сложных материалов или устройств. В этом и заключается суть нанотехнологического производства.

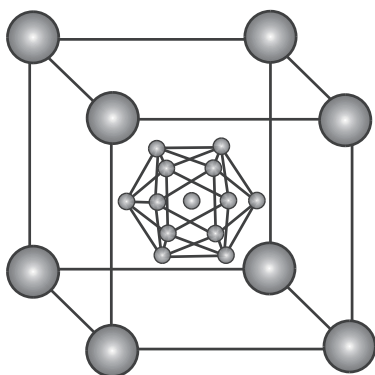


Рис. 1.11. Возможная ОЦК структура решетки, образованной калием и кластерами  $\text{Al}_{13}$

Следуя высказанной выше концепции и рассматривая кластеры как суператомы, можно прийти к интригующей возможности построения твердых материалов нового типа, структурными элементами которых являются не атомы или ионы, а кластеры атомов. Твердые тела, построенные из таких кластеров, могут обладать новыми интересными свойствами. Сделаны некоторые теоретические предсказания относительно свойств твердых тел, построенных из таких кластеров как  $\text{Al}_{12}\text{C}$ . Атом углерода включен в структуру для достижения количества валентных электронов числа 40, при котором происходит замыкание электронных оболочек кластера, что повышает его стабильность. Это — необходимое условие для построения твердых тел, так как кластеры с незамкнутыми оболочками могут химически взаимодействовать с соседями, что приведет к образованию более крупных кластеров. С помощью вычислений предсказано, что ГЦК структура  $\text{Al}_{12}\text{C}$  обладает очень малой шириной щели, составляющей порядка 0,05 эВ, то есть материал будет полупроводящим.

Рассматривалась также возможность построения ионных твердых тел из кластеров  $\text{KAl}_{13}$ . Так как сродство к электрону у кластера  $\text{Al}_{13}$  близко к таковому для хлора, возможно, что это вещество будет иметь структуру, аналогичную струк-

туре KCl. На рис. 1.11 показана возможная ОЦК структура такого материала. Вычислено, что энергия связи такого материала составляет 5,2 эВ, что сравнимо с энергией связи KCl, составляющей 7,19 эВ. Такое кластерное твердое тело весьма стабильно. Эти вычисления показывают, что возможны новые твердые тела с кластерами в качестве структурных единиц, и что такие тела будут обладать новыми интересными свойствами. Можно предположить даже появление новых высокотемпературных сверхпроводников с подобной структурой. Возможно, что из кластеров, обладающих магнитным моментом, можно построить и новые ферромагнитные материалы.

Нанотехнология должна принципиально изменить методы изготовления материалов и устройств. Возможность синтезировать наномасштабные элементы с точно регулируемыми размерами и составом, а затем собирать такие элементы в более крупные структуры, обладающие уникальными свойствами и функциями, приведет к революционным изменениям во многих отраслях материаловедения и промышленности. Использование наноструктур позволит получать более легкие и прочные материалы с программируемыми характеристиками, снизить стоимость эксплуатации устройств, благодаря повышению их качества, создать принципиально новые устройства, основанные на новых принципах и имеющие новую «архитектуру». В области электроники на основе нанотехнологий можно ожидать изготовление новых типов чипов (кристаллов с электронными схемами) с более высоким уровнем сложности и функциональных характеристик, сверхмощных по вычислительным возможностям и сверхминиатюрных компьютеров и в то же время очень экономных по потреблению энергии. Приведем несколько примеров.

**Сверхмощные и сверхминиатюрные компьютеры.** В ближайшем будущем можно ожидать значительного уменьшения размеров ЭВМ (одновременно с ростом их рабочих характеристик), что позволит создать сверхмалые или даже микроскопические вычислительные системы. Нанотехнологии позволяют производить транзисторы, электрический ток в которых соответствует движению очень небольшого числа



электронов, в результате чего переключения типа включено-выключено (*on-off*) станут возможными за счет поведения отдельных электронов. Практически это будет означать возможность уменьшения размеров электрических цепей (и больших вычислительных систем) до предельно малых размеров, а также использование в их работе принципов квантовой механики.

**Управление поведением отдельного электрона.** Квантовая точка — новое понятие современной физики, означающее некоторую (искусственно созданную) область вещества, в которой можно «хранить» небольшое количество электронов.

Вообще говоря, механизм действия большинства полупроводниковых устройств и приборов (например, широко распространенных транзисторов и т. п.) основан именно на регулировании потока электронов. Транзисторы имеют в настоящее время размеры в несколько микрометров и управляют движением «потока», содержащего от сотен тысяч до 1 миллиона электронов. В отличие от них, квантовые точки управляют движением лишь очень небольшого числа электронов (вплоть до управления одиночными электронами!), так что их можно назвать малоэлектронными (или даже одноэлектронными) транзисторами. Эта особенность квантовых точек открывает перед физиками и инженерами огромные возможности для миниатюризации полупроводниковых устройств и снижения их энергопотребления. Более того, использование квантовых точек позволяет создавать приборы и устройства совершенно новых типов.

Очень важно, что квантовые точки могут образовываться в результате процессов самосборки. Если на кристаллическую поверхность кремния или арсенида галлия нанести небольшое число атомов другого вещества (например, атомов германия и т. п.), то через некоторое время можно наблюдать, как эти «чужеродные» атомы сами собираются в некоторые структуры (так называемые «островки» или островные кристаллические структуры) размером в несколько десятков нанометров. Структуры такого типа и являются квантовыми точками, представляющими собой трехмерные «ловушки» для электронов.

Типичным примером электронных устройств нового типа, связанных с нанотехнологией, могут служить упоминавшиеся выше одноэлектронные транзисторы или запоминающие устройства, работа которых определяется поведением отдельных электронов.

**Одноэлектронные запоминающие устройства.** Важнейшим элементом современных вычислительных машин являются динамические запоминающие устройства с произвольной выборкой (*Dynamic Random Access Memory, DRAM*), предназначенные для быстрого последовательного считывания информации. В простейшем варианте эти полупроводниковые запоминающие устройства представляют собой комбинацию конденсатора и переключателя (в этом качестве обычно применяется МОП-транзистор), которая позволяет сохранять в конденсаторной части (и, соответственно, при необходимости «выпускать») примерно 100 тысяч электронов, что и соответствует, например, переходу записывающей системы из состояния «0» в состояние «1». Ограниченность возможностей таких устройств, естественно, связана с их физическим объемом и размерами управляющих электрических сетей, что и стимулирует разработку методов, позволяющих осуществлять переключение состояния системы меньшим числом электронов, а в идеальном случае и одним-единственным электроном.

Преимущества такого подхода очевидны. Энергопотребление систем управления одиночными электронами должно, естественно, существенно сократиться. В сущности, в таких наноустройствах конденсаторы окажутся излишними, что позволит снизить размеры схем до минимума. В лабораториях фирмы Hitachi еще в 1993 году было создано первое в мире одноэлектронное запоминающее устройство, работающее при комнатной температуре. В 1995 году оно имело объем памяти 64 бита, а к 1998 году уже работало одноэлектронное запоминающее устройство с объемом памяти в 128 Мбит. Ранее существовали экспериментальные запоминающие устройства такого типа, однако они могли работать лишь при сверхнизких температурах (близких к абсолютному нулю температуры). Основная заслуга специалистов фирмы Hitachi состоит именно в том, что созданное ими в 1993 году

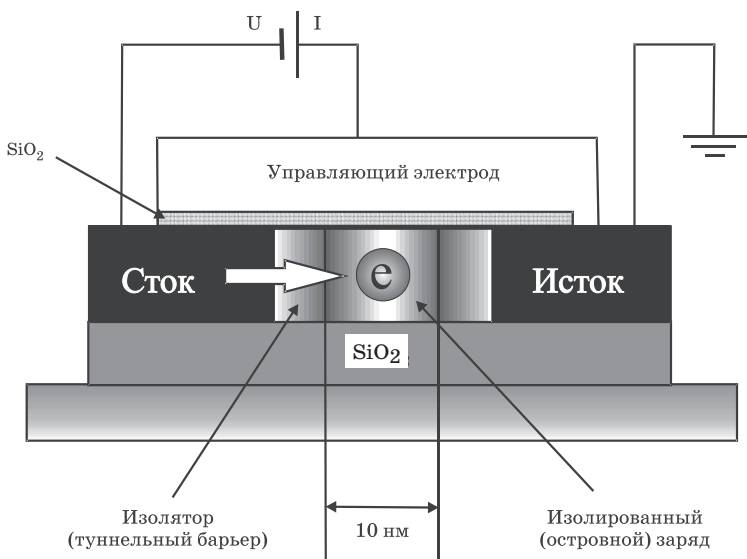
устройство могло работать при комнатных температурах, т.е. было пригодно для практического использования. В 1998 году была достигнута достаточно высокая степень интеграции схемы, в результате чего было изготовлено одноэлектронное запоминающее устройство, потребляющее при работе примерно в 100 раз меньше электроэнергии, чем существующие. В настоящее время размеры таких устройств составляют около 100 нм, причем сама квантовая точка имеет размер около 10 нм. Следует также подчеркнуть, что квантовая точка была сформирована в результате процесса самосборки атомов на поверхности очень тонкой кремниевой пластины, вследствие чего для «подключения» квантовой точки к электрической цепи потребовалось создать специальную методику. Такая сверхминиатюрная электрическая схема работает и регулирует движение отдельных электронов при комнатной температуре, что позволяет надеяться на создание в течение ближайших нескольких лет запоминающих устройств с большим объемом памяти.

**Одноэлектронные транзисторы.** Одноэлектронный транзистор представляет собой переключающее устройство, способное соединять или разъединять электрические цепи за счет управления движением одного электрона. В существующих транзисторах такое переключение соответствует управлению совместным движением сотен тысяч электронов, поэтому переход к одноэлектронным переключателям обещает резкое снижение энергопотребления и, соответственно, тепловыделения. Одноэлектронный транзистор внешне выглядит как два металлических электрода, разделенных очень тонкой (нанометровой) изолирующей перегородкой, сквозь которую могут происходить туннельные переходы электронов. По этому принципу, называемому «кулоновской блокадой», работают широко распространенные МОП-транзисторы, в которых переключение осуществляется изменением потенциала управляющего электрода.

На рис. 1.12 показана подробная схема устройства одноэлектронного транзистора. В центральной части расположен тот самый участок вещества (с размерами  $\sim 10$  нм), называемый квантовой точкой, в котором находятся изолированные электроны.

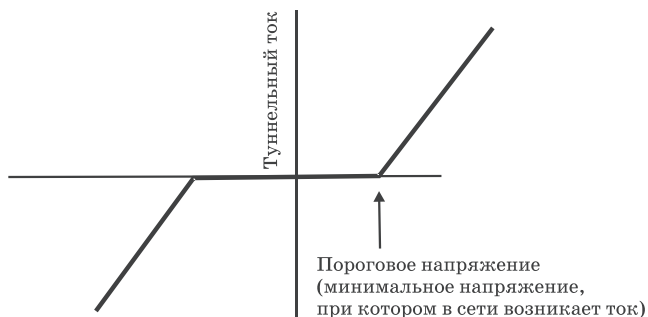
## Принцип работы одноэлектронного транзистора

Управление движением отдельного электрона  
с использованием «кулоновской блокады»



## Кулоновская блокада

Управление отдельным электроном за счет туннельного эффекта  
требует ничтожных изменений электрического потенциала



**Рис. 1.12.** Одноэлектронный транзистор — типичный пример наностройства

Пока напряжение между управляющим электродом и истоком остается меньше некоторого порогового значения, электрон остается изолированным (как бы живущим на отдельном «острове»), однако при дальнейшем повышении напряжения (т. е. при напряжении выше порогового) «блокада» электрона прорывается, в результате чего устройство в целом срабатывает подобно обычному транзистору.

В 1999 году сотрудники одной из лабораторий Национальной телекомпании NNT из последовательно соединенных на кремниевой пластине одноэлектронных транзисторов смогли создать первый в мире сверхминиатюрный инвертор, т. е. схему, способную «перебрасывать» выходное напряжение на вход. Дальнейшее развитие идеи должно привести к исключительно малым по размерам вычислительным и коммуникационным устройствам, потребляющим ничтожные количества электроэнергии.

**Высокоэффективные топливные элементы.** Известно, что выхлопные газы автомобилей (углекислый газ и т. д.) относятся к важнейшим факторам возникновения парникового эффекта и загрязнения окружающей среды, вследствие чего во всем мире ведутся активные поиски новых источников энергии, способных заменить бензин в двигателях внутреннего сгорания. Наиболее перспективными в этом смысле представляются так называемые топливные элементы, особенно водородные (поскольку при сгорании водорода образуется лишь экологически безвредная вода!). Развитие таких «экологически безопасных» процессов всегда сдерживалось их низкой эффективностью. Однако в последние годы химики научились создавать новые кристаллические формы углерода (так называемые нанотрубки), способные адсорбировать значительные количества водорода, что позволяет надеяться на быстрый прогресс в этом направлении.

**Нанотехнологический прорыв.** Техника миниатюризации развилась настолько, что позволяет легко изготавливать детали схем размером около 0,2 мкм. При этом тенденция к уменьшению размеров сохраняется, поэтому можно ожидать, что линейные размеры элементов интегральных схем снизятся к 2011 году до 50 нм! Однако представляется очевидным, что существующие технологические приемы уже не

в состоянии обеспечить эффективное производство элементов электронных схем с точностью до 100 нм (не говоря уже о точности в 50 нм!).

В жестких дисках была получена исключительно высокая плотность записи, что стало сенсацией в компьютерной технике и позволило проектировщикам начать практические работы по созданию сверхмощных вычислительных устройств нового типа. Плотность записи на один квадратный дюйм площади магнитного диска уже составляет 15 Гбит и более, поэтому ожидалось, что в 2007 году она составит ~1 Тбит/кв. дюйм. Эти параметры снова выводят нас на некоторые физические пределы существующих технологий. Действительно, при плотности в 1 Тбит/кв. дюйм запись 1 бита информации соответствует промежуткам длиной около 20 нм, что невозможно реализовать ни в одной из существующих систем магнитной записи. Дело в том, что при предельной плотности записи 1 бит информации может быть связан с состоянием отдельного магнитного домена. На меньших промежутках запись станет неустойчивой из-за термических флуктуаций.

С другой стороны, на цифровых видеодисках многократного использования (*DVD, digital video disk*) и оптических дисках (*ODD, optical digital disk*) плотность записи может достигать нескольких десятков Гбит и выше. Плотность записи при этом лимитируется длиной волны используемого света, так как при меньших длинах волн считывание становится невозможным (этот фактор в оптике называют дифракционным пределом разрешения).

Нанотехнология позволяет преодолеть эти сложности (за счет перехода к атомарному уровню обработки и регулирования состава материалов) и записать, например, 1 бит информации на длине порядка нескольких нм. Для этого необходимо перейти к производству новых материалов с повышенными функциональными характеристиками. Поэтому можно считать, что перспективы развития электроники определяются именно возможностями нанотехнологий.

## **2. Функциональные и конструкционные наноматериалы неорганической и органической природы**

В полупроводниковой наноэлектронике и в нанотехнологии широко используются хорошо известные нам из интегральной электроники такие материалы как кремний, германий, их твердые растворы, соединения  $A^{III}B^V$  (GaAs, AlAs, GaP, InP и др.) и твердые растворы на их основе, соединения  $A^{II}B^{VI}$  и многие другие, а также широко известные диэлектрические материалы и металлы. В последние годы появились и новые чрезвычайно интересные и перспективные для наноэлектроники углеродные nanoобразования, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки. Очень интересные свойства и широкую перспективу применения в наноэлектронике имеют тонкие слои гибридных нанокомпозитов, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт. В этой главе мы рассмотрим углеродные nanoобразования и слои Ленгмюра–Блоджетт. Классические полупроводники и использование их в формировании наноструктур будут рассмотрены в последующих главах.

### **2.1. Углеродные наноструктуры**

Фуллерены и углеродные нанотрубки являются уникальными углеродными nanoобразованиями и перспективными материалами для разнообразных применений в наноэлектронике.

#### **2.1.1. Фуллерены — новые перспективные материалы широкого применения в наноэлектронике**

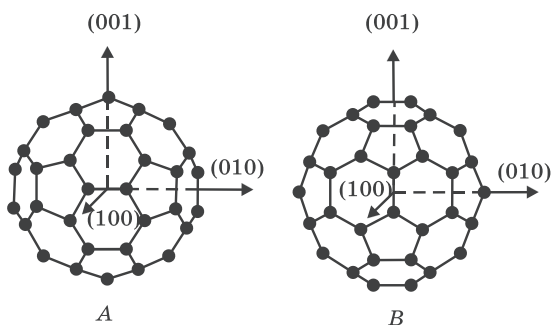
Фуллерены — это изолированные молекулы новой аллотропной модификации углерода (названы так в честь знаме-

нитого американского инженера и архитектора ячеистых куполов Р. Бакминстера Фуллера). Фуллерены в твердом состоянии называют фуллеритами.

Фуллерены представляют собой устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше. Число атомов углерода в таком кластере не произвольно, а подчиняется определенной закономерности (число атомов в кластере  $N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84$  и т. д.). Форма фуллеренов — полый сфероид, грани которого образуют пяти- и шестиугольники. Наибольший интерес для экспериментальных исследований представляет фуллерен  $C_{60}$  ввиду его наибольшей стабильности и высокой симметрии. Схема молекулы  $C_{60}$  показана на рис. 2.1. Все атомы в этой молекуле эквивалентны, каждый атом принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику и связан с ближайшими соседями одной двойной и двумя одиночными связями. Молекула  $C_{60}$  представляет собой полый многогранник, имеющий 12 пятиугольных и 20 шестиугольных симметрично расположенных граней, образующих форму, аналогичную форме футбольного мяча, также состоящего из двенадцати пятиугольных и двадцати шестиугольных фасеток (поэтому ее также называют «футболино»). Свободных связей у молекулы  $C_{60}$  нет, и этим объясняется ее большая химическая и физическая устойчивость. Благодаря этому среди аллотропов углерода фуллерены и фуллериты — самые чистые. Диаметр молекулы  $C_{60}$  равен 0,7024 нм. Валентные электроны распределены более или менее равномерно по сферической оболочке толщиной примерно 0,4232 нм. В центре молекулы остается практически свободная от электронов полость радиусом около 0,1058 нм. Так что такая молекула является как бы маленькой пустой клеткой, в полости которой могут размещаться атомы других элементов и даже другие молекулы, не разрушая целостность самой молекулы фуллерена. Оказалось, что и свойства «плененной» и такой же свободной молекулы почти не различаются.

Шарообразные молекулы  $C_{60}$  могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решетки. В кристалле





**Рис. 2.1.** Молекула фуллерена  $C_{60}$  в стандартных ориентациях *A* и *B* относительно кристаллографических осей

фуллерита молекулы  $C_{60}$  играют такую же роль, как и атомы в обычном кристалле. Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке, удерживаемых слабыми силами Ван-дер-Ваальса, составляет около 1 нм.

По своим электронным свойствам кристаллы чистого  $C_{60}$  и многих комплексов на их основе представляют собой новый класс органических полупроводников, чрезвычайно интересных как с чисто фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения возможных применений.

С фундаментальной точки зрения интерес к фуллеритам обусловлен, в частности, тем обстоятельством, что в отличие от «классических» полупроводников (таких как кремний), ширина разрешенных энергетических зон в кристаллах фуллеренов довольно мала, она не превышает 0,5 эВ. Поэтому в этих кристаллах возможны сильные эффекты, связанные с кулоновскими корреляциями, релаксацией решетки, и другие эффекты, что крайне интересно и может привести к открытию и наблюдению новых явлений. О практических применениях фуллеренов будет сказано ниже.

Ширина первой запрещенной зоны, то есть энергия между краем заполненной («валентной») зоны и краем ближайшей незаполненной зоны (зоны «проводимости»), порядка 2,2 ... 2,3 эВ.

К многообразным фуллереновым производным относятся также интеркалированные соединения и эндоэдральные фуллерены (или эндоэдральные комплексы).

При интеркаляции примеси вводятся в пустоты кристаллической решетки фуллерита, а эндоэдральные фуллерены образуются при внедрении атомов различного сорта внутрь кластера  $C_n$ .

Если бы удалось найти химическую реакцию, открывающую окошко в каркасе фуллерена, позволяющее впустить туда некий атом или небольшую молекулу, и вновь восстанавливающую строение кластера, то получился бы красивый метод получения эндоэдральных фуллеренов. Однако большинство эндоэдральных металлофуллеренов в настоящее время производится либо в процессе формирования фуллеренов в присутствии чужеродного вещества, либо путем имплантации.

#### 2.1.1.1. Методы получения и разделения фуллеренов

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого материала на отдельные атомы. При этом испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, из которых и происходит построение молекулы  $C_{60}$  и других фуллеренов. Для разложения графита при получении фуллеренов используются резистивный и высокочастотный нагрев графитового электрода, сжигание углеводородов, лазерное облучение поверхности графита. Эти процессы проводятся в буферном газе, в качестве которого обычно используется гелий.

Чаще всего для получения фуллеренов применяется дуговой разряд с графитовыми электродами в гелиевой атмосфере. Основная роль гелия связана, по-видимому, с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Оптимальное давление гелия находится в диапазоне  $(\sim 1,4 \dots 2,8) \cdot 10^5$  Па.

Основа метода проста: между двумя графитовыми электродами зажигается электрическая дуга, в которой испаряется анод. На стенках реактора и на катоде осаждается сажа, содержащая от 1 до 40% (в зависимости от геометрических и технологических параметров) фуллеренов. Для экстракции фуллеренов из фуллереносодержащей сажи, сепарации и очистки используются жидкостная экстракция и колоночная хроматография.

### 2.1.1.2. Применение фуллеренов

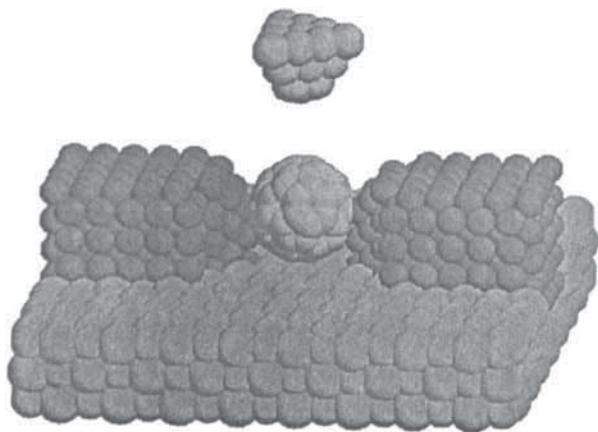
Предполагаемых применений фуллеренов очень много.

С химической устойчивостью и пустотелостью фуллеренов связаны возможности их применения в химии, микробиологии и медицине. Например, их можно использовать, как уже отмечалось, для упаковки и доставки в требуемое место не только атомов, но и целых молекул, в том числе органических, что неопределимо для фармацевтов и микробиологов.

***Фуллерены как новые полупроводниковые и наноконструкционные материалы.*** Фуллериты как полупроводники с запрещенной зоной порядка 2,2 эВ можно использовать для создания полевого транзистора, фотовольтаических приборов, солнечных батарей. Однако они вряд ли могут соперничать по параметрам с обычными приборами с развитой технологией на основе Si или GaAs. Гораздо более перспективным является использование фуллереновой молекулы как готового наноразмерного объекта для создания приборов и устройств наноэлектроники на новых физических принципах.

Молекулу фуллерена, например, можно размещать на поверхности подложки заданным образом, используя сканирующий туннельный микроскоп или атомный силовой микроскоп, и использовать это как способ записи информации. Для считывания информации используется сканирование поверхности тем же зондом. При этом 1 бит информации — это наличие или отсутствие молекулы диаметром 0,7024 нм, что позволяет достичь рекордной плотности записи информации.

Интересны для перспективных устройств памяти и эндоэдральные комплексы редкоземельных элементов, таких как тербий (Tb), гадолиний (Gd), диспрозий (Dy), обладающих большими магнитными моментами. Фуллерен, внутри кото-



**Рис. 2.2.** Принципиальная схема одномолекулярного транзистора на молекуле  $C_{60}$

рого находится такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем. Эти комплексы (в виде монослойной пленки) могут служить основой магнитной запоминающей среды с плотностью записи до  $10^{12}$  бит/см<sup>2</sup> (для сравнения оптические диски позволяют достичь поверхностной плотности записи  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>).

Разработаны физические принципы создания аналога транзистора на одной молекуле фуллерена, который может служить усилителем тока наноамперного диапазона (рис. 2.2). Два точечных контакта, между которыми расположена молекула  $C_{60}$ , являются соответственно истоком и стоком. Третий электрод, представляющий собой маленький пьезоэлектрический кристалл, подводится на ван-дер-ваальсово расстояние против молекулы  $C_{60}$  (как затвор против канала в МОП-транзисторе). Входной сигнал подается на пьезоэлемент (острие), деформирующий молекулу, расположенную между электродами — истоком и стоком, и модулирует проводимость интрамолекулярного (intra — внутри) перехода. Прозрачность молекулярного канала токопротекания зависит от степени размытия волновых функций металла в области фуллереновой молекулы. Простая модель этого транзи-

сторного эффекта — это туннельный барьер, высота которого модулируется независимо от его ширины, т. е. молекула  $C_{60}$  используется как природный туннельный барьер. Предполагаемые преимущества такого элемента — малые размеры и очень короткое время пролета электронов в туннельном режиме по сравнению с баллистическим случаем, следовательно, более высокое быстродействие активного элемента. Рассматривается возможность интеграции, т. е. создания более чем одного активного элемента на молекулу  $C_{60}$ .

В области наноэлектроники наибольший интерес с точки зрения возможных приложений вызывают квантовые точки (*quantum dots*). Такие точки обладают рядом уникальных оптических свойств, которые позволяют использовать их, например, для управления волоконной оптической связью, либо в качестве элементов процессора в проектируемом в настоящее время оптическом суперкомпьютере. Фуллерены являются во многих отношениях идеальными квантовыми точками, они имеют шанс стать самой маленькой микросхемой в компьютерном нанопроцессоре.

**Фуллерены как новые материалы для нелинейной оптики.** Фуллереносодержащие материалы (растворы, полимеры, жидкие кристаллы, фуллереносодержащие стеклянные матрицы) обладают сильно нелинейными оптическими свойствами и перспективны для применения в качестве: оптических ограничителей (ослабителей) интенсивного лазерного излучения; фоторефрактивных сред для записи динамических голограмм; частотных преобразователей; устройств фазового сопряжения.

Наиболее изученной областью является создание оптических ограничителей мощности на основе жидких и твердых растворов  $C_{60}$ . В основе механизма оптического ограничения энергии излучения лежит явление насыщенного поглощения света с возбужденного электронно-колебательного уровня молекулы фуллерена. При больших плотностях вводимой энергии (более  $20 \text{ Дж/см}^2$ ) дополнительно к эффекту нелинейного насыщенного поглощения с возбужденного уровня наблюдается дефокусировка пучка в образце, связанная с нелинейным поглощением, повышением температуры образца

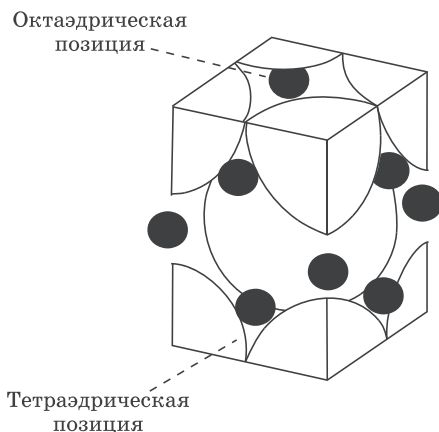
и изменением показателя преломления среды в области прохождения пучка.

Эффект нелинейного ограничения пропускания начинается примерно с  $0,2 \dots 0,5$  Дж/см<sup>2</sup>, уровень насыщенного оптического пропускания соответствует  $0,1 \dots 0,12$  Дж/см<sup>2</sup>. При увеличении концентрации в растворе уровень ограничения плотности энергии снижается.

Для создания твердотельного оптического ограничителя существенной является возможность введения фуллеренов в твердотельную матрицу при сохранении молекулы как целого и образования гомогенного твердого раствора. Необходимо также подбор матрицы, обладающей высокой лучевой стойкостью, хорошей прозрачностью и высоким оптическим качеством. В качестве твердотельных матриц применяются полимеры и стеклообразные материалы. На основе золь-гель технологии получен твердый раствор C<sub>60</sub> в SiO<sub>2</sub>. Образцы на его основе имели оптическое ограничение на уровне  $2 \dots 3$  мДж/см<sup>2</sup> и порог разрушения более 1 Дж/см<sup>2</sup>. Описан также оптический ограничитель на полистирольной матрице и показано, что эффект оптического ограничения в этом случае в 5 раз лучше, чем для C<sub>60</sub> в растворе.

*Легированный щелочным металлом фуллерит C<sub>60</sub> является проводником, а при низкой температуре — и сверхпроводником.* Введение атомов примеси в фуллеритовую матрицу связано с явлением интеркаляции. Интеркаляционные соединения представляют собой материал, в котором атомы или молекулы примеси захвачены между слоями кристаллической решетки. Формально химическая связь между интеркалянтom и матрицей отсутствует. Процессы интеркаляции широко изучаются, например, в графите, где атомы примеси внедряются в пространство между плоскостями решетки графита, не деформируя саму структуру кристалла.

Фуллериты представляют собой трехмерный тип интеркаляционных соединений. Диаметр молекулы C<sub>60</sub> велик по сравнению с размерами молекул большинства элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Следствием является очень большая для кристаллов, состоящих из атомов одного сорта, постоянная решетки ( $a = 1,42$  нм; для сравнения в кремнии  $a = 0,357$  нм, а в германии  $a = 0,357$  нм); для высших



**Рис. 2.3.** Элементарная ячейка кристаллической решетки фуллерена  $C_{60}$  (большие шары), легированного щелочными атомами (темные кружки)

фуллеренов  $a$  еще больше. Из-за этого в межмолекулярные пустоты кристалла  $C_{60}$  (они в ГЦК-структуре составляют 26% объема элементарной ячейки) могут внедряться, не деформируя решетку, атомы примеси. Тем не менее не все элементы могут формировать объемные интеркаляционные соединения. В основном это щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы.

$C_{60}$  имеет большое сродство к электрону, щелочные металлы легко отдают электроны. Химический анализ показывает, что для достижения наивысшей проводимости фуллерита со структурой ГЦК необходима стехиометрия  $A_3C_{60}$ , где  $A$  — атом щелочного металла. Кристалл  $C_{60}$  — широкозонный полупроводник и его проводимость низка, а при легировании щелочными атомами он становится проводником. На рис. 2.3 показано положение щелочных атомов в решетке, где они занимают два свободных тетраэдрических положения и большую октаэдрическую пустоту (в расчете на одну молекулу  $C_{60}$ ). В тетраэдрической позиции щелочной атом имеет четыре ближайших соседа из молекул  $C_{60}$ , а в октаэдрической — шесть. При легировании  $C_{60}$ , например, калием до образования  $K_3C_{60}$  атомы калия ионизируются до  $K^+$ , а их

электроны связываются с молекулой  $C_{60}$ , которая становится отрицательным ионом  $C_{60}^{-3}$ . Таким образом, каждая молекула  $C_{60}$  получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу, что делает  $C_{60}$  электропроводным.

Легированный калием фуллерит  $K_3C_{60}$  при температуре 18 К является сверхпроводником. После замены калия на рубидий температура сверхпроводящего перехода возрастает до 28 ... 29 К. Конечно, эта температура не идет ни в какое сравнение с температурой сверхпроводящего перехода оксидных сверхпроводников, однако благодаря прочности молекулы  $C_{60}$  сверхпроводники на их основе обладают большой стабильностью. И этим выгодно отличаются от высокотемпературных оксидных сверхпроводников.

*Фуллерены перспективны как прекурсоры для роста алмазных пленок и пленок карбида кремния.* Пленки широкозонных полупроводников, таких как алмаз и карбид кремния, перспективны для использования в высокотемпературной, высокоскоростной электронике и оптоэлектронике, включающей ультрафиолетовый диапазон. Стоимость таких приборов зависит от развития химических методов осаждения (CVD) пленок широкозонных материалов и совместимости этих методов со стандартной кремниевой технологией. Основная проблема в выращивании алмазных пленок — это направить реакцию предпочтительно по пути образования фазы с  $sp^3$ -гибридизацией, а не с  $sp^2$ . Представляется эффективным использование фуллеренов, имеющих частичную  $sp^3$ -гибридизацию, в двух направлениях: повышение скорости формирования алмазных центров зародышеобразования на подложке и использование в качестве подходящих «строительных блоков» для выращивания алмазов в газовой фазе. Показано, что в микроволновом разряде происходит фрагментация молекулы  $C_{60}$  на  $C_2$ , которые являются подходящим исходным материалом для роста алмазных кристаллов. Используя фуллерены как прекурсоры роста и зародышеобразования, были получены алмазные пленки высокого качества со скоростью роста 0,6 мкм/ч. Такая вы-



сокая скорость роста значительно снизит стоимость алмазов, полученных по CVD-технологии.

Существующие ныне процессы получения карбида кремния требуют использования высоких температур (до 1500 °C), что плохо совместимо со стандартной кремниевой технологией. Используя фуллерены, карбид кремния удастся получить путем осаждения пленки C<sub>60</sub> на кремниевую подложку с дальнейшим отжигом при температуре не выше 80 ... 900 °C со скоростью роста 0,01 нм/с на Si-подложке.

**Фуллерены — материал для литографии.** Благодаря способности полимеризоваться под действием лазерного или электронного луча (степень полимеризации в отдельных случаях превышает 10<sup>6</sup>) и образовывать при этом нерастворимую в органических растворителях фазу, перспективно применение фуллеренов в качестве резиста для субмикронной литографии. Фуллереновые пленки при этом выдерживают значительный нагрев, не загрязняют подложку, допускают сухое проявление.

Первые эксперименты в этом направлении уже дали весьма обнадеживающие результаты. Показано, что облучение пленки C<sub>60</sub> электронным пучком с энергией 20 кэВ и дозой 0,024 Кл/см<sup>2</sup> приводит к тому, что облученные участки не растворяются в хлорбензоле. Используя напыленную на кремний пленку C<sub>60</sub> толщиной 70 нм в качестве электронного резиста, уже удалось при помощи «проявления» в хлорбензоле и последующего плазменного травления создавать кремниевые структуры с характерным размером кремниевых столбиков 20 ... 30 нм. Поскольку полимеризованные кластеры C<sub>60</sub> сами по себе являются полупроводниками, эта технология может оказаться очень перспективной для создания одноэлектронных транзисторов, работающих при комнатной температуре. Для этого в туннельных зазорах, сформированных, например, на поверхности кремния, можно попытаться создать очень маленькие кластеры C<sub>60</sub> за счет электронно-лучевой полимеризации.

Фуллерены могут служить основой для производства уникальных смазочных материалов. В силу своей химической и механической прочности фуллерены являются самыми маленькими и самыми прочными шарикоподшипниками.

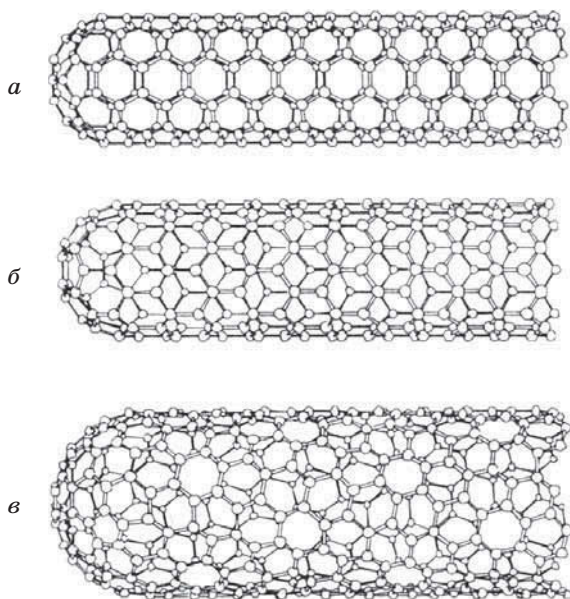
## 2.1.2. Углеродные нанотрубки

### 2.1.2.1. Общие сведения

Возможно, более интересными наноструктурами (по сравнению с фуллеренами) с широким потенциалом применения являются углеродные нанотрубки (УНТ). Это один из перспективных материалов для разнообразных применений, поскольку они обладают уникальными электрическими и механическими свойствами, включая прочность, жесткость, ударную вязкость, химическую стойкость, теплопроводность и (что, возможно, важнее всего) электропроводность. В зависимости от диаметра и хиральности (направления закрутки) проводимость УНТ может иметь металлический или полупроводниковый характер. Эти свойства в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными материалами для изготовления квантовых проводов и соединений. Соединяя нанотрубки разного размера и типа, можно создавать гетеропереходы, а затем функциональные устройства, вентили и цепи, которые можно назвать изделиями наноэлектроники.

Бездефектную углеродную нанотрубку можно представить себе как лист графита, свернутый в бесшовный цилиндр диаметром от  $\sim 1$  до  $120 \dots 150$  нм и длиной до сотен микрометров. Углеродные нанотрубки могут иметь различную атомную структуру, причем трубки разной структуры имеют разные свойства. Хотя УНТ в действительности и не образуются путем сворачивания графитовых плоскостей, разные структуры трубок можно разъяснить, рассматривая мысленные способы сворачивания графитового листа в цилиндр.

На рис. 2.4 показано несколько возможных структур, образованных сворачиванием графитового листа вокруг осей. Существуют три формы НТ: ахиральные типа «кресла» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси НТ), ахиральные типа «зигзага» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси НТ) и хиральные, или спиралевидные (каждая пара сторон шестиугольника расположена к оси НТ под углом, отличным от  $0$  и  $90^\circ$ ).



**Рис. 2.4.** Примеры некоторых из возможных структур углеродных нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа:

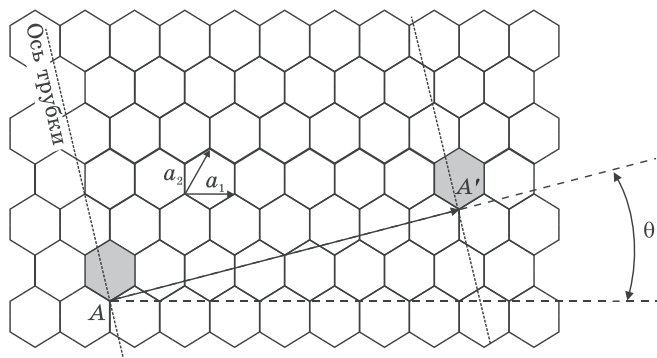
*a* — кресельная структура, *б* — зигзагообразная структура,  
*в* — хиральная структура

Хиральность нанотрубок обозначается числами  $(m, n)$ , указывающими координаты шестиугольника, который при сворачивании плоскости графита должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат (рис. 2.5). Другой способ обозначения хиральности связан с обозначением угла сворачивания  $\theta$ . Индексы хиральности однослойной нанотрубки однозначным образом определяют ее диаметр  $d$ :

$$d = [(m^2 + n^2 + mn)]^{0,5} (3d_0)^{0,5} / \pi,$$

где  $d_0 = 0,142$  нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности и углом сворачивания дается в виде

$$\sin \theta = 3m / 2[(m^2 + n^2 + mn)]^{0,5}.$$

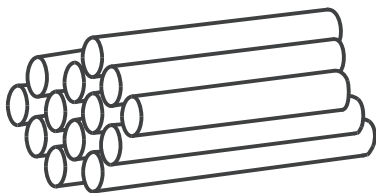


**Рис. 2.5.** Углеродные нанотрубки образуются при скручивании графитовых плоскостей в цилиндр, соединяя точку  $A$  с  $A'$ . Угол хиральности определяется как  $\theta$

Среди возможных конфигураций и направлений сворачивания нанотрубок необходимо отметить те, для которых смещение шестиугольника с началом координат не требует искажения его структуры. Этим направлениям соответствуют, например, углы  $\theta = 0^\circ$  (конфигурация кресло) и  $\theta = 30^\circ$  (конфигурация зигзаг). Этим конфигурациям соответствуют индексы хиральности  $(m, n)$  и  $(2n, n)$  соответственно.

Нанотрубки могут быть одно- или многослойными, причем число слоев теоретически не ограничено, но обычно не превышает десятка или нескольких десятков. Расстояния между соседними слоями близки к межслоевому расстоянию в графите (0,34 нм), так что наименьший диаметр углеродных НТ составляет ~0,7 нм. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев «задается» диаметром первого внутреннего слоя. Если внутренняя оболочка представляет собой  $C_{60}$ , то второй слой —  $C_{240}$ , третий —  $C_{540}$  и т. д. Сохранение межслоевых расстояний, близких к 0,34 нм, возможно лишь при условии, что хиральный угол изменяется при переходе от слоя к слою.

При синтезе выделяются различные по строению НТ. В качестве основы для создания функциональных материалов преимущество имеют более однородные однослойные НТ, которые к тому же обычно содержат меньше дефектов.



**Рис. 2.6.** Схема строения сrostков однослойных нанотрубок

В большинстве случаев концы НТ закрыты полусферическими или коническими «шапочками», в которых конфигурация атомов углерода менее устойчива. Эти «шапочки» проявляют несколько более высокую химическую активность, чем боковые поверхности. Полусферические «шапочки» представляют собой как бы «половинки» молекул фуллеренов. Так, у сравнительно часто выделяемой НТ (10, 10) имеются «шапочки» из половины сферической молекулы  $C_{240}$ .

Для НТ характерно образование сравнительно прочных агрегатов (их называют также пучками, сrostками, связками, «канатами»), в которых оси отдельных НТ располагаются параллельно друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет  $\sim 0,34$  нм (рис. 2.6). Эти агрегаты возникают за счет ван-дер-ваальсовых сил.

В большинстве случаев синтез углеродных НТ сопровождается образованием других модификаций углерода: фуллеренов, наночастиц и аморфного углерода. Соотношение выходов НТ и примесей определяется условиями синтеза, поэтому очистка от примесей является важной составной частью синтеза НТ.

Большие перспективы создания новых функциональных и конструкционных материалов открывает модифицирование углеродных НТ, которое может быть осуществлено несколькими способами:

- 1) заполнением внутренних полостей НТ веществами, изменяющими их электронные, магнитные или механические свойства;
- 2) «прививкой» к концам НТ тех или иных функциональных групп;

- 3) замещением части углеродных атомов в НТ на атомы других элементов;
- 4) частичным или полным «раскрытием» двойных связей на боковых поверхностях НТ путем присоединения тех или иных реагентов;
- 5) интеркаляцией (внедрением) атомов или молекул в «межтрубное пространство» сростков НТ.

### 2.1.2.2. Методы получения нанотрубок

УНТ можно получить электродуговым синтезом, лазерным испарением и химическим способом — пиролизом углеводородов.

*Дуговой синтез.* Известно, что в электрической дуге развивается температура до 4000 °С и при ее «горении» происходит перенос вещества между электродами. И именно в продуктах электродугового синтеза в атмосфере инертного газа с применением графитовых электродов в 1991 году были обнаружены углеродные НТ. Первый синтез НТ в относительно больших (граммовых) количествах был проведен также с использованием электродугового метода. Синтез проводили в атмосфере гелия с использованием графитовых электродов: анода диаметром 8 мм и катода диаметром 12 мм, находящихся на расстоянии менее 1 мм. Сила тока в дуге достигала 100 А (плотность тока —  $\sim 150 \text{ А/см}^2$ ), напряжение — 10 ... 35 В. Скорость роста осадка на катоде составляла  $\sim 1 \text{ мм/мин}$ . Часть испаряющегося с анода графита превращалась в сажу и копоть, оседающие на стенках реакционной камеры, а другая часть осаждалась на катоде. Твердая серая оболочка катодного осадка содержала спекшиеся НТ и наночастицы. Чистота и выход НТ сильно зависели от давления гелия. Оптимальным оказалось давление 67 кПа, при котором  $\sim 75\%$  израсходованного материала электрода осаждалось на катоде в виде осадка, при этом выход НТ составлял  $\sim 25\%$ .

Образующийся материал имеет иерархическую структуру, в которой десятки или сотни индивидуальных многослойных НТ диаметром 2 ... 20 нм и почти одинаковой длины (микрометры или десятки микрометров) объединяются

в правильно организованные сrostки, напоминающие канаты. Эти канаты соединяются в волокна диаметром  $\sim 50$  мкм, а волокна — в еще большие по диаметру (порядка миллиметра) нити, которые уже видны невооруженным глазом.

На выход годных и форму НТ, образующихся в плазме дугового разряда, помимо основных характеристик разряда влияют скорость роста и скорость закаливания НТ, которые зависят от многих переменных, далеко не в полной мере учитываемых в экспериментальных работах.

Механизм образования НТ в дуговом разряде до сих пор однозначно не установлен. Большинство исследователей считает, что рост НТ происходит за счет присоединения углеродных атомов или фрагментов из паровой фазы к висячим связям на концах открытых НТ.

*Влияние каталитических добавок.* Для получения однослойных УНТ в графитовый анод вводят небольшое количество (1 ... 2%) добавок переходных металлов, таких как Fe, Co, Ni или их смесей, которые сильно влияют на форму НТ и их выход. Позднее в качестве добавок были испытаны Li, Cu, Ag, Cd, B, Al, In, Y, La и многие лантаноиды, Si, Ge, Sn, Ti, Hf, Pb, Sb, Bi, S, Se, Cr, W, Mn, Ru, Pd, Pt, смеси двух металлов или металла и неметалла, ряд карбидов и оксидов. При испарении графитовых анодов с добавками Ni-Y и Co-Y содержание однослойных НТ в осадках достигало 70 ... 90%. Выход НТ значительно повышался и при использовании Co-Pt.

Механизм каталитического действия металлов при образовании однослойных НТ предполагает адсорбцию атомов углерода на поверхности частиц металлов и их свободное перемещение по поверхности к основанию растущей НТ.

*Получение заполненных нанотрубок.* Заполнение внутренней полости НТ (инкапсулирование) — это путь к созданию множества новых наноматериалов различных классов и назначения (материалов с особыми электронными, магнитными, оптическими или механическими свойствами, катализаторов, сорбентов). Особое внимание уделяют получению «квантовых проволок» — электропроводящих материалов диаметром в несколько нанометров, проводимость которых близка к истинно одномерной.

Первая работа по заполнению НТ была выполнена в 1993 году. Ее авторы отжигали смеси НТ с Pb на воздухе при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Расплавленный металл в присутствии  $\text{O}_2$  раскрывал концы НТ, удалял полусферические «шапочки» и за счет капиллярных сил «засасывался» во внутренние полости НТ. Однако анализ результатов показал, что в описанных опытах происходило заполнение НТ не свинцом, а его соединениями. Раскрытые НТ удавалось заполнить также расплавленными  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$ .

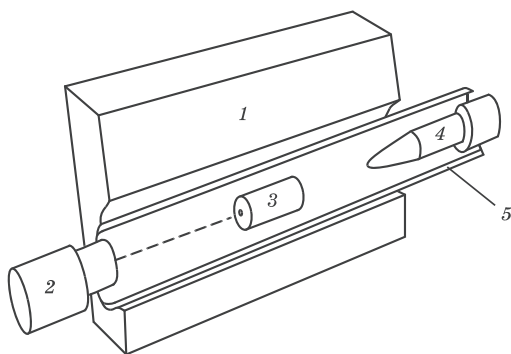
Металлы с различной летучестью ведут себя при инкапсулировании по-разному. Некоторые вещества заполняют длинные НТ, образуя непрерывные кристаллы, длина которых достигает 1 мкм (Cr, Ni, Sm, Gd, Dy, Yb, S, Se, Sb), другие заполняют лишь короткие НТ (Al, Bi, Te), третьи создают внутри НТ отдельные не связанные между собой включения (Co, Fe, Pd). Особая роль при образовании заполненных НТ принадлежит сере. Она может присутствовать в графите анода в виде незначительной примеси. Сера способствует заполнению НТ другими металлами, но сама, как правило, не входит в состав заполнителя.

Метод заполнения НТ в условиях дугового синтеза имеет большой недостаток: процессом почти невозможно управлять. Выход заполненных НТ, состав, структура и морфология инкапсулированных веществ в большинстве случаев не поддаются регулированию.

Для синтеза УНТ используются также различные виды дугового метода. Главный недостаток дугового метода — малая производительность.

**Лазерный синтез.** Первая установка для получения УНТ представляла собой кварцевую трубу диаметром 2,5 см и длиной 50 см, по оси которой помещался графитовый стержень диаметром 1,25 см. В трубе создавали вакуум, одновременно нагревая ее до  $1200^\circ\text{C}$ , затем в нее подавали аргон (давление 66,5 кПа, линейная скорость газа 0,2 ... 2,0 см/с). Мишень облучали лазерным лучом с длиной волны 532 нм (Nd-лазер), частотой импульсов 10 Гц, мощностью импульса 250 мДж и длительностью 10 нс. Лазерным пятном диаметром 3 или 6 мм сканировали поверхность мишени. Продукты испарения (многослойные НТ и наночастицы) собирали на





**Рис. 2.7.** Схема лазерной установки для получения углеродных нанотрубок: 1 — печь, нагретая до 1200 °С, 2 — неодимовый лазер, 3 — графитовая мишень, 4 — водоохлаждаемый сборник, 5 — кварцевая труба

охлаждаемом медном пальце, на стенках трубы и на обратной стороне графитовой мишени (рис. 2.7). Суточная производительность первой установки составляла до 80 мг наноматериала, содержащего НТ. Процесс приходилось останавливать из-за зарастания трубы возле мишени паутинообразным осадком, также содержащим НТ. Применяв трубу диаметром сначала 3,8 см, а затем 5 см и сохранив почти неизменными остальные условия, удалось увеличить производительность в первом случае до 200 мг за опыт (3 ... 5 ч), а во втором случае до ~1 г в сутки материала, содержащего 60 ... 90% НТ. Было замечено, что распределение НТ по диаметру зависит от длины волны излучения (532 или 1064 нм). Поэтому вместо одного лазера применили два (длины волн 532 и 1064 нм), излучающих попеременно с интервалом в 42 нс между импульсами, и увеличили мощность импульсов соответственно до 490 и 550 мДж. Это позволило «сбивать» образовавшиеся неплотные наросты. Увеличив диаметр трубы еще вдвое и применив периодическое переключение облучаемой стороны мишени со сканированием лучей, добились выхода продуктов, содержащих 40 ... 50% НТ, до 20 г за 48 ч непрерывной работы.

На выход и форму НТ, получаемых лазерным методом, влияет меньшее число параметров, чем в дуговом синтезе.

Можно предположить, что это и позволило достичь при лазерном синтезе заметно более высокого выхода НТ. Определяющими в процессе можно считать температуру участка, с которого происходит испарение графита, и градиент температур в газовой фазе вблизи этого участка.

Введение в графит небольших добавок катализаторов приводило к образованию однослойных НТ. Лучшими катализаторами оказались смеси Co и Ni (по 0,6 ат. %), а также Co и Pt (0,6 и 0,2 ат. %). При использовании этих смесей выход однослойных НТ превышал 70%, что в десятки и сотни раз больше, чем при применении в качестве катализаторов индивидуальных металлов. Высокий выход достигался и при использовании смеси Ni и Pt. Применение смеси двух благородных металлов Rh и Pd, смешанных с графитом, позволило получить методом лазерного испарения однослойные НТ диаметром 1,0 ... 1,5 нм.

Механизм каталитического образования однослойных НТ при лазерном испарении был назван «скутерным» (русский эквивалент — механизм «обегания»). Согласно этому механизму отдельные атомы Ni, Co или других каталитически активных металлов адсорбируются на открытых концах изогнутых графеновых фрагментов  $C_n$  ( $n = 50$ ) и «обегают» эти концы, способствуя удалению всех углеродных структур, кроме энергетически предпочтительных.

**Пиролиз углеводородов.** Синтез НТ этим методом впервые был проведен в 1993 году. На процесс влияют температура, общее давление, выбор исходного углеводорода и его парциальное давление, природа катализатора и его характеристики (в первую очередь размер частиц, который может определять диаметр НТ), а также природа носителя катализатора.

Чаще всего для пиролиза используют ацетилен. Пиролиз ацетилена проводили при атмосферном давлении и температуре 500 °C над графитовым катализатором, содержащим 2,5% Fe. Концентрация ацетилена в газе-разбавителе ( $N_2$ ) составляла 9%. Сначала вокруг частиц Fe образуются графитовые частицы и лишь затем вырастают НТ диаметром 5 ... 20 нм и длиной до 50 мкм.

Испытание ряда катализаторов показало, что лучшим является Fe-катализатор, нанесенный на  $\text{SiO}_2$ . Наибольший выход НТ был достигнут при пиролизе  $\text{C}_2\text{H}_2$  при  $700^\circ\text{C}$ . Внешний и внутренний диаметры НТ в среднем составляли соответственно 10 ... 20 нм и 5 ... 8 нм.

Механизм процесса состоит в росте НТ со стороны свободного конца, закрытого частицей катализатора. Об этом свидетельствуют микрофотографии НТ, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, на которых видна частица железа на конце НТ.

Кроме железа высокую активность в процессе пиролитического разложения  $\text{C}_2\text{H}_2$  проявляет кобальт. В качестве носителя для него применяют  $\text{SiO}_2$ , цеолит NaY или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При замене ацетилен на метан, этилен, пропилен, бензол и другие углеводороды при определенных условиях тоже получают НТ.

**Очистка и раскрытие нанотрубок.** Для проведения исследований свойств НТ и для их практических применений необходимо иметь индивидуальные, однородные, не содержащие примесей НТ с открытыми концами. Однако обычно их выделяют в виде сростков, состоящих из НТ разной длины, закрытых с одного конца «шапочками» и загрязненных примесями. Поэтому приемы очистки и раскрытия НТ столь же важны, как и способы их синтеза.

В отличие от фуллеренов, ни индивидуальные НТ, ни тем более их сростки не растворяются ни в одном растворителе, что осложняет проблему их очистки. Тем не менее предложено несколько приемов, позволяющих осуществить такую очистку. Основой этой очистки служат следующие особенности НТ.

Типичные примеси к НТ (фуллерены, полиэдрические графитизированные частицы, аморфный углерод) обладают большей, чем НТ, реакционной способностью, а некоторые из них (например, фуллерены) растворяются в органических растворителях. Участки НТ с повышенной плотностью дефектов также проявляют более высокую реакционную способность, по сравнению с бездефектными НТ. Это относится прежде всего к «шапочкам» на концах НТ. Атомы углерода здесь более активны. Наконец, повышенной реакционной

способностью обладают атомы краевых дислокаций НТ, где сосредоточены висячие связи, а также дефекты, возникающие при замещении атомов углерода атомами других элементов.

Способы очистки нанотрубок можно разделить на три группы: химические, физико-химические и механические.

*Химические способы.* Самый простой способ раскрытия НТ — селективное окисление «шапочек», которое может быть осуществлено с помощью газов, расплавов и водных растворов.

В качестве газообразных окислителей применяют  $O_2$ , воздух,  $CO_2$  и кислородную плазму. Наиболее эффективно  $O_2$  и воздух действуют при 650 ... 750 °С. После раскрытия НТ их окисление замедляется, тогда как окисление наночастиц продолжается до их полного удаления. Для очистки многослойных НТ на воздухе можно использовать нагревание ИК-излучением. Очистка может быть проведена в водородной плазме. На практике, однако, для очистки многослойных НТ от аморфного углерода применяют обработку в смеси  $H_2-N_2$  при 900 °С.

Для однослойных НТ наибольшее значение, по-видимому, имеет окисление в водных растворах. Чаще всего используют кипячение в концентрированной (60 ... 70%)  $HNO_3$ . Продукты каталитического синтеза одновременно очищаются от неизбежных примесей металлов.

Окисление в растворах может сочетаться с заполнением НТ (для этого в раствор вводят растворимую соль металла), а также с хемосорбцией металлов на их поверхности.

Удаление примесных частиц может быть осуществлено с помощью органических растворителей — толуола, сероуглерода и других, а удаление частиц металлов — с помощью кислот.

*Физико-химические и механические способы.* В последнее время для очистки НТ предложено использовать ряд физико-химических и механических приемов. К физико-химическим методам относится хроматография. С помощью этого метода была осуществлена очистка как многослойных, так и однослойных НТ. Исходные НТ диспергируют в водных сре-

дах, стабилизируют дисперсии с помощью ПАВ и после разделения на фракции в колонке со стеклянной насадкой, имеющей поры со средним диаметром 300 нм, центрифугированием осаждают НТ из отдельных фракций. При этом удается не только освободиться от примесей, но и разделить НТ разной длины.

Известны различные варианты механических методов очистки НТ — обработка ультразвуком (УЗ), микрофльтрация и центрифугирование. Многие из них являются трудоемкими, включают большое число стадий или применяются только в сочетании с химическими методами.

Многие авторы сходятся во мнении, что наиболее распространенные дуговой и лазерный методы применимы лишь в лабораторных условиях, а в промышленном масштабе основным должен стать пиролитический метод. Он позволяет использовать сравнительно простое оборудование. Именно этим методом были получены самые длинные на сегодняшний день нитевидные сростки НТ и макроскопические ленты («маты») из перепутанных НТ.

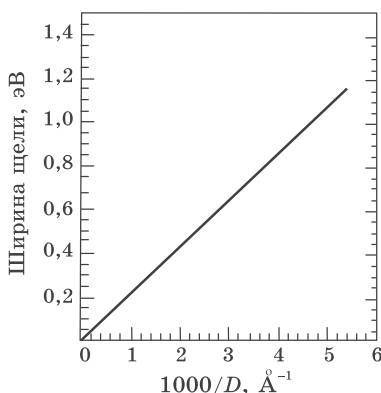
Преимущества пиролитического способа особенно ярко проявляются при получении упорядоченных структур из НТ путем их осаждения на гладкой подложке с нанесенным катализатором или на пористой матрице. Ни дуговым, ни лазерным способом такие структуры получить нельзя. Разработаны механические приемы, позволяющие укладывать НТ любого происхождения параллельно друг другу.

Перспективны также варианты пиролиза углеводородов в пламени и в плазме, поскольку оба эти способа просты и могут быть реализованы в непрерывном режиме.

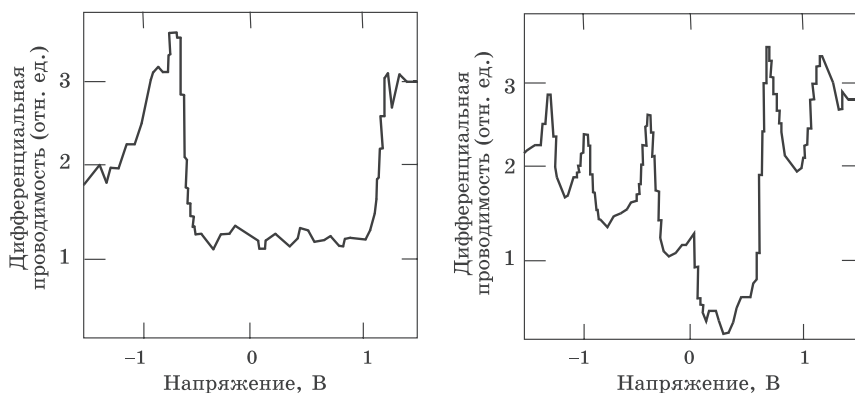
Одной из сложных синтетических задач будет массовое получение НТ с воспроизводимыми гетеропереходами (перемена диаметра, хиральности или химического состава), что, как полагают, станет основой для зарождающейся наноэлектроники. Огромных усилий потребует также создание наномеханических устройств, в которых НТ, можно ожидать, станут важными и многочисленными деталями.

### 2.1.2.3. Электрические свойства

Наиболее интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что они могут быть металлическими или полупроводниковыми в зависимости от их диаметра и хиральности. Так, однослойные нанотрубки типа «кресло» и типа «зигзаг» обладают различными физическими свойствами. В нанотрубке типа кресло с хиральностью  $(10, 10)$  две из С–С-связей ориентированы параллельно продольной оси нанотрубки и они обладают металлической проводимостью. Нанотрубки со структурой типа зигзаг обладают полупроводниковыми свойствами. При синтезе обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие свойства, и одна треть — металлические. Нанотрубки с кресельной структурой (рис. 2.4, *a*) имеют обычно металлическую проводимость. На рис. 2.8 приведена зависимость ширины энергетической щели полупроводящих нанотрубок от их обратного диаметра, показывающая, что при увеличении диаметра трубки щель уменьшается. Для исследования электронной структуры углеродных нанотрубок использовалась туннельная микроскопия (СТМ) в режиме локальной электронной спектроскопии. В этих измерениях положение зонда фиксировалось над нанотрубкой, и регистрировалась зависимость



**Рис. 2.8.** Зависимость ширины запрещенной зоны полупроводящей хиральной нанотрубки от обратного диаметра трубки ( $10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$ )



**Рис. 2.9.** Зависимость нормализованной дифференциальной проводимости  $(dI/dU)/(I/U)$  от приложенного напряжения, полученная в ходе сканирования по туннельному току на СТМ металлической (слева) и полупроводниковой (справа) нанотрубок

туннельного тока  $I$  от напряжения  $U$ , приложенного между зондом и нанотрубкой. Найденная таким образом проводимость  $G = I/U$  напрямую связана с локальной плотностью электронных состояний. На рис. 2.9 показаны результаты СТМ-спектроскопии в виде зависимости нормализованной дифференциальной проводимости  $(dI/dU)/(I/U)$  от приложенного между трубкой и зондом напряжения  $U$ . Для спектра, приведенного на левом графике рис. 2.9,  $(dI/dU)/(I/U) = 1$  в широкой области  $U$ , что означает выполнение закона Ома. Из правого графика на рис. 2.9 ясно следует наличие энергетической щели в материале. Она расположена в области энергий, которая соответствует малым приращениям тока. Ширина этой области по напряжению является мерой величины щели. Для спектра, показанного на правом графике рис. 2.9, она составляет 0,7 эВ.

Известно, что электроны в квантовой теории можно рассматривать как волны. Если длина волны электрона не укладывается целое число раз на длине окружности трубки, она интерферирует сама с собой с погашением, так что разрешены только такие длины волн электронов, которые укладываются целое число раз на периметре трубки. Это сильно огра-

ничивает количество состояний, пригодных для проводимости вокруг цилиндра. Доминирующим направлением проводимости остается направление вдоль трубки, что функционально делает углеродную нанотрубку одномерной квантовой проволокой. Электронные состояния трубки не образуют одной широкой непрерывной энергетической зоны, а разбиваются на одномерные подзоны, наблюдаемые на рис. 2.9.

В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медный провод выходит из строя при миллионе ампер на квадратный сантиметр из-за того, что джоулев нагрев приводит к плавлению провода. Одной из причин высокой проводимости углеродных трубок является очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, а следовательно, и очень низкое сопротивление. Поэтому большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Этому также способствует высокая теплопроводность нанотрубок. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза, что означает — трубки являются очень хорошими проводниками тепла. Благодаря высокой проводимости УНТ применяют как проводящие элементы в электронных нанотехнологиях. Соединяя углеродные нанотрубки, можно получать множество структур с отличающимися свойствами. Синтез таких структур важен для электронной техники. Т-образно соединенные нанотрубки могут работать как контактное устройство. Углеродные нанотрубки были выращены в форме двузубой вилки (рис. 2.10), конструкция которой получила название Y-соединенная углеродная нанотрубка.

Синтез осуществляли методом химического осаждения из газовой фазы (CVD): при температуре 920 К проводили пиролиз ацетилена с последующим ростом Y-нанотрубок в ветвящихся каналах алюминиевой матрицы. На стенки и дно наноканалов наносили кобальт, являющийся катализатором роста. Ствол полученных Y-нанотрубок имел диаметр около 60 нм, диаметр ветвей составлял ~40 нм. Благодаря дефектной структуре в месте соединения зубцов Y-нанотрубка пропускает электрический ток только в одном направлении, т. е. работает как диод. Если дополнительно к одному зубцу



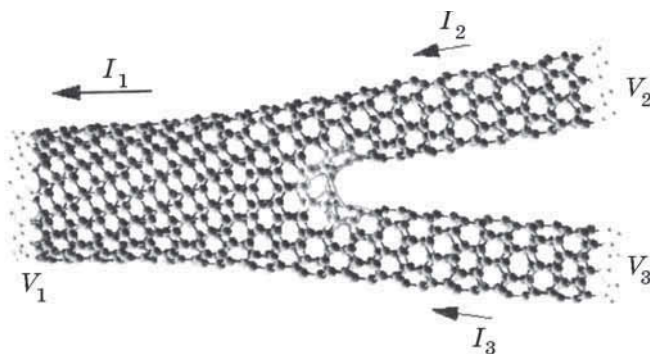


Рис. 2.10. Модель углеродной Y-нанотрубки

Y-нанотрубки приложить управляющее напряжение, то она работает как стабилизатор тока. Возможность управления током открывает перспективы для применения Y-нанотрубок в электронике.

Углеродные нанотрубки при низких температурах демонстрируют магниторезистивный эффект. Это — отрицательный магниторезистивный эффект, так как сопротивление уменьшается при увеличении магнитного поля. Такой эффект является следствием того, что приложенное к трубке магнитное поле приводит к появлению новых энергетических уровней электронов, связанных с их спиральным движением в магнитном поле. Другими словами, появляется большее количество возможных состояний для увеличения энергии электронов, что повышает проводимость материала.

#### 2.1.2.4. Механические свойства

Углеродные нанотрубки очень прочны. Если к концу вертикальной тонкой проволоки, другой конец которой закреплен, присоединить груз, то проволока растянется. Механическое напряжение в проволоке  $\sigma$  будет пропорционально относительной деформации  $\varepsilon$ :

$$\sigma = E \varepsilon.$$

Коэффициент пропорциональности  $E$  называется модулем Юнга и является свойством конкретного материала, характеризующим его упругость. Чем больше значение модуля Юнга, тем материал менее податлив. Модуль Юнга стали примерно в 3000 раз больше, чем резины. Модуль Юнга углеродных нанотрубок колеблется от 1,28 до 1,8 ТПа. Модуль Юнга стали составляет 0,21 ТПа, что означает — модуль Юнга углеродной нанотрубки почти в десять раз больше, чем у стали. Это подразумевает, что углеродная нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это не совсем так из-за того, что трубка очень тонкая. Углеродная нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия в них дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют высокую степень структурного совершенства (очень малое количество или отсутствие структурных дефектов), этого не происходит. Другая причина того, что они не ломаются, состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся. Это является уникальным следствием того факта, что углерод-углеродные связи  $sp^2$ -гибридизированы и могут перегибридизироваться при изгибе. Степень изменения и коэффициенты  $s$ – $p$ -смешивания зависят от того, насколько изогнуты связи.

Разумеется, прочность и жесткость — не одно и то же. Модуль Юнга является мерой жесткости или упругости материала. Предел прочности характеризует необходимое для разрыва напряжение. Предел прочности однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, углеродные нанотрубки примерно в 20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки тоже имеют лучшие, чем у стали, механические характеристики, но они не так высоки, как у однослойных нанотрубок. Например, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 0,007 ТПа (7 ГПа) и модуль Юнга 0,6 ТПа.

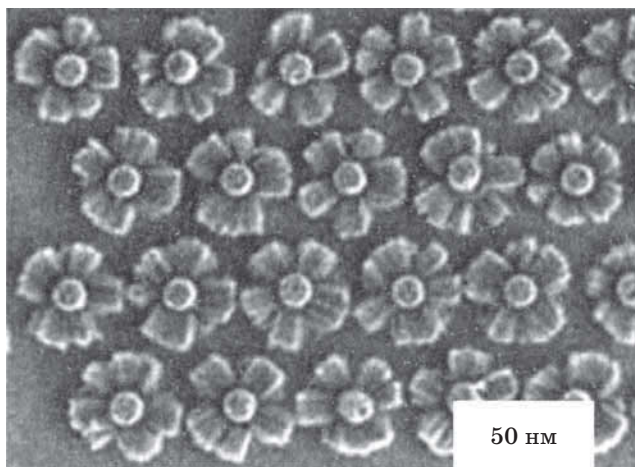
### 2.1.2.5. Применение углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки с их уникальными свойствами в сочетании с наномасштабной геометрией делают их почти идеальными материалами для многих применений, в частности, в качестве элементов с высокой полевой эмиссией в дисплеях, вакуумных лампах; для разработки новых способов генерации микроволнового излучения, для изготовления квантовых проводов, соединений или целых устройств; в полевых транзисторах в качестве проводящего канала, в качестве зонда в АСМ, переключающих элементов в компьютере, в качестве топливных элементов и многих других.

Недавно группа американских исследователей-материаловедов (*Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, USA*) предложила метод контролируемого роста углеродных нанотрубок на подложке, покрытой слоем  $\text{SiO}_2$ . Образцы  $\text{Si/SiO}_2$  были изготовлены методом фотолитографии и затем подвергнуты комбинированному влажному и сухому травлению так, чтобы создать островки  $\text{SiO}_2$ , расположенные определенным образом. Затем в газовой смеси ксилен/ферроцен ( $\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) на островках  $\text{SiO}_2$  методом CVD выращиваются пучки нанотрубок, образующих своеобразную наноструктуру (рис. 2.11). В этом процессе железо, входящее в состав  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , выполняет роль катализатора. Каждый пучок включает несколько десятков многослойных нанотрубок, имеющих диаметр 20–30 нм. Такие наноструктуры могут применяться в интегральных микросхемах следующего поколения и в микроэлектромеханических устройствах.

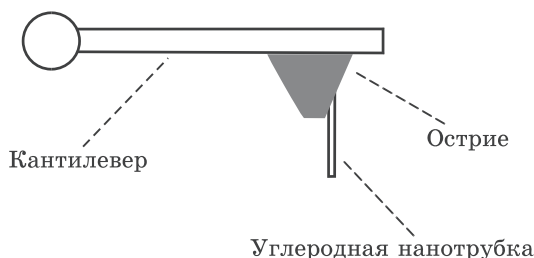
В 1995–1996 годах появились первые публикации по получению нанотрубок нитрида бора. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по синтезу нанотрубок карбида кремния  $\text{SiC}$ , возможности применения которых еще более широки, благодаря большой твердости и высокой температуре плавления карбида кремния.

**Углеродная нанотрубка — зонд АСМ.** Атомно-силовая микроскопия (АСМ) использует острую иглу, установленную на кончике кантилевера, которым сканируют поверхность материала на небольшой высоте, измеряя прогиб кантилевера. Высокой чувствительности и разрешения можно добиться



**Рис. 2.11.** Контролируемый рост нанотрубок на кремниевой подложке, покрытой слоем  $\text{SiO}_2$

ся, работая в режиме квазиконтакта иглы с поверхностью. При этом измеряют изменение амплитуды смещений кончика кантилевера, осциллирующего вблизи частоты резонанса, при легком касании поверхности зондом. Единственная сложность состоит в том, что если поверхность слишком твердая, касание может сломать иглу. Использование в качестве материала иглы углеродных нанотрубок может стать решением данной проблемы. Нанотрубка прикреплялась к игле обычного кремниевого кантилевера сбоку с помощью мягкого акрилового клея, как показано на рис. 2.12. Если при ударе нанотрубки о поверхность возникает сила бóльшая, чем критическая сила продольного изгиба, возникает неустойчивость Эйлера; нанотрубка изгибается, а не ломается, и затем возвращается в исходное состояние. Склонность нанотрубок к складыванию вместо разрушения делает повреждения кончика маловероятными. Нанотрубка, используемая в качестве зонда для АСМ, обладает еще одним полезным свойством: она служит в качестве демпфера, который смягчает удар при каждом касании поверхности. Такой зонд может быть применен и в контактных режимах измерения нормальной и латеральной компонент сил взаимодействия



**Рис. 2.12.** Схема размещения однослойной углеродной нанотрубки на кантилевере атомного силового микроскопа

с поверхностью. Благодаря малому поперечному сечению и большому отношению длины к диаметру такого зонда, он может проникать в глубокие канавки на поверхности, которые недоступны для обычных зондов. Электропроводные нанотрубки могут использоваться и как зонды для сканирующей туннельной микроскопии.

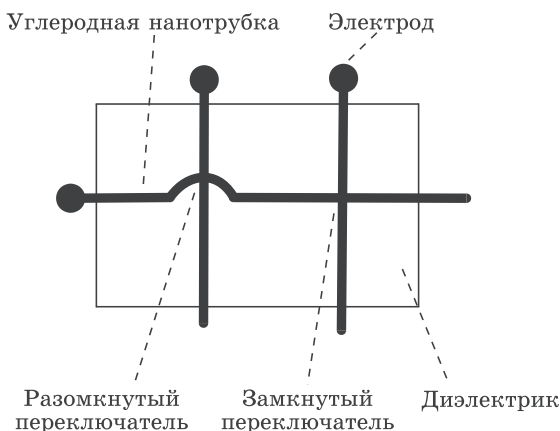
**Углеродные нанотрубки — идеальные соединительные нанопроводники.** Основной целью разработчиков электронной техники является увеличение количества элементов на чипе. Подход к этой проблеме заключается в использовании элементов меньшего размера, более тонких соединяющих их проводников и в более плотной упаковке элементов на чипе. Однако при уменьшении поперечного сечения металлического, например, медного проводника увеличивается его сопротивление, а следовательно, и выделяющееся при протекании тока тепло. Нагрев может достигать таких значений, при которых возникает опасность плавления или испарения проводников. Углеродные же нанотрубки диаметром 2 нм имеют чрезвычайно низкое сопротивление, что позволяет пропускать по ним большие токи без существенного нагрева. Это делает их пригодными в качестве идеальных соединительных проводов. Очень высокая теплопроводность нанотрубок означает, что их можно использовать и в качестве теплоотводов, позволяющих быстро отводить с чипа избыточное тепло.

**Полевая эмиссия и экранирование.** Если вдоль оси углеродной нанотрубки приложить небольшое по величине электрическое поле, то с ее концов будет происходить очень интен-

сивная эмиссия электронов. Подобные явления называют полевой эмиссией. Этот эффект легко наблюдать, прикладывая небольшое напряжение между двумя параллельными металлическими электродами, на один из которых нанесена композитная паста из нанотрубок. Достаточное количество трубок окажутся перпендикулярными электроду, что позволяет наблюдать полевую эмиссию. Одно из применений этого эффекта состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Мониторы телевизоров и компьютеров используют управляемую электронную пушку для облучения люминесцентного экрана, испускающего свет требуемых цветов. Корейская корпорация Samsung разрабатывает плоский дисплей, использующий электронную эмиссию углеродных нанотрубок. Тонкая пленка нанотрубок помещается на слой с управляющей электроникой и покрывается сверху стеклянной пластиной, покрытой слоем люминофора. Одна японская компания использует эффект электронной эмиссии в осветительных вакуумных лампах, таких же ярких, как и обычные лампы накаливания, но более эффективных и долговечных. Другие исследователи используют данный эффект при разработке новых способов генерации микроволнового излучения.

Высокая электрическая проводимость углеродных нанотрубок означает, что они будут плохо пропускать электромагнитные волны. Композитный пластик с нанотрубками может оказаться легким материалом, экранирующим электромагнитное излучение. Это очень важный вопрос для военных, развивающих идеи цифрового представления поля боя в системах управления, контроля и связи. Компьютеры и электронные устройства, являющиеся частями такой системы, должны быть защищены от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы.

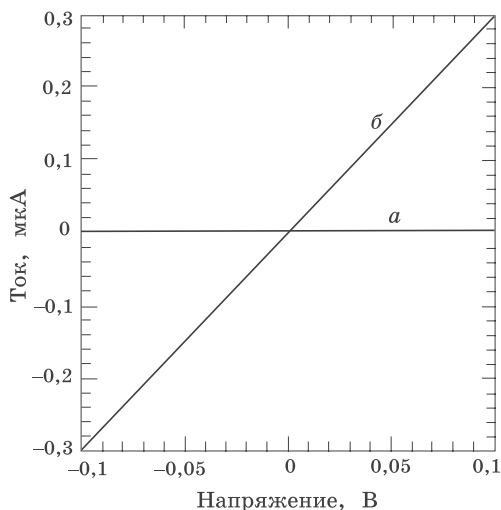
*Переключающее устройство из УНТ для компьютера.* Идея переключающего устройства состоит в следующем. На подложке располагается массив параллельных нанотрубок. Над ним с небольшим промежутком располагается другой массив нанотрубок, перпендикулярных нижним. Каждая трубка соединена с металлическим электродом. Эта идея схематически проиллюстрирована на рис. 2.13. Точки пересечения являются переключателями. Когда трубки не касаются



**Рис. 2.13.** Иллюстрация концепции вычислительного переключателя на основе углеродных нанотрубок

в точке пересечения, переключатель выключен, так как сопротивление между ними велико. Во включенном состоянии трубки касаются друг друга, и сопротивление соединения мало. Управление состоянием включено/выключено может осуществляться токами, текущими по трубкам. По оценкам исследователей на квадратном сантиметре чипа можно разместить  $10^{12}$  таких элементов. На современных процессорах Пентиум расположено около  $10^8$  переключателей. Скорость переключения таких устройств оценочно должна быть в 100 раз выше, чем на нынешнем поколении интеловских чипов. В идеале хотелось бы иметь полупроводящие трубки внизу и металлические наверху, тогда при контакте образуется переход металл–полупроводник, пропускающий ток только в одном направлении. Такой переход был бы выпрямителем.

**Химические сенсоры на основе УНТ.** Установлено, что полевой транзистор, аналогичный показанному на рис. 2.15 и сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является чувствительным детектором различных газов. Полевой транзистор помещался в сосуд емкостью 500 мл с выводами электропитания и двумя клапанами для ввода и вывода газа, омывающего транзистор. Протекание газа, содержащего



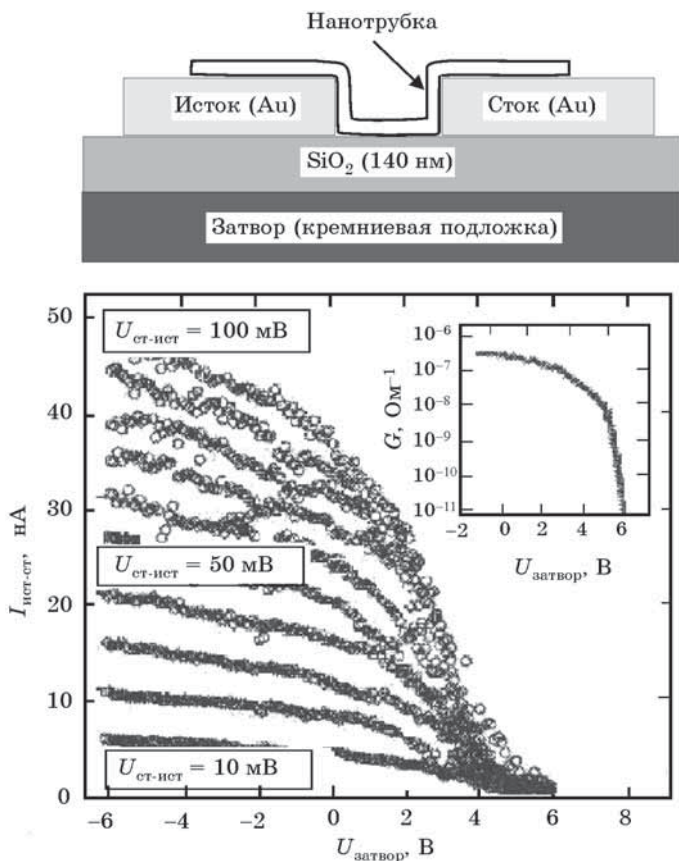
**Рис. 2.14.** Зависимость тока от напряжения для полевого транзистора на отдельной нанотрубке до (а) и после (б) воздействия газообразного  $\text{NO}_2$ . Напряжение на затворе составляет 4 В

го от 2 до 200 ppm  $\text{NO}_2$ , со скоростью 700 мл/мин на протяжении 10 минут привело к трехкратному повышению проводимости нанотрубки. На рис. 2.14 показана вольтамперная характеристика транзистора до и после контакта с  $\text{NO}_2$ , демонстрирующая еще больший эффект. Эти данные получены при напряжении затвора, равном 4 В. Такой эффект обусловлен тем, что при связывании  $\text{NO}_2$  с нанотрубкой заряд переносится с нанотрубки на группу  $\text{NO}_2$ , увеличивая концентрацию дырок в нанотрубке и ее проводимость.

Частота одной из нормальных мод колебаний, имеющих очень сильную линию в рамановском спектре, также очень чувствительна к присутствию посторонних молекул на поверхности нанотрубки. Направление и величина смещения зависят от типа молекулы на поверхности. Этот эффект также может лечь в основу новых химических газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок.

**Полевой транзистор на основе однослойной углеродной нанотрубки.** На основе однослойных полупроводниковых углеродных нанотрубок были изготовлены электрические





**Рис. 2.15.** Полевой транзистор на основе углеродной нанотрубки диаметром 1,6 нм

переключатели с характеристиками, подобными характеристикам полевых транзисторов. На рис. 2.15 показано такое устройство, полученное манипулированием однослойной углеродной трубкой диаметром 1,6 нм в АСМ. Такая полупроводниковая нанотрубка, соединяющая два металлических (золотых) электрода, ведет себя, как канал в полевом транзисторе, проводя или запирая ток, в зависимости от напряжения затвора. При приложении небольшого напряжения к за-

твору, которым является кремниевая подложка, по трубке между истоком и стоком течет ток. Если ток течет, элемент находится в состоянии «включено», и в состоянии «выключено» — в противном случае. Обнаружено, что небольшое напряжение на затворе может изменить проводимость нанотрубки более чем в  $10^6$  раз, что сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень малым, а возможная тактовая частота оценочно может составить ТГц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров. Золотые исток и сток можно сформировать методами нанолитографии, а диаметр соединяющей их нанотрубки составляет порядка одного нанометра. Такие малые размеры позволят в перспективе поместить на чип большее количество переключателей. Следует особо отметить, что пока такие устройства делаются в лабораторных условиях поштучно, а для широкого использования, например, в компьютерных чипах, еще предстоит разработать недорогие способы массового создания подобных элементов на чипе.

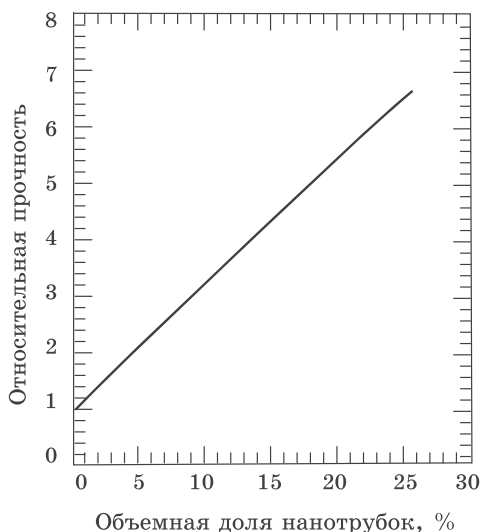
Многообразие наноструктур делает углеродные нанотрубки весьма перспективным материалом для изготовления элементов интегральных схем.

**Углеродная «наноткань».** Совсем недавно ученым из университета г. Манчестер и Института микроэлектронных технологий (Черноголовка, Россия) удалось создать новый класс материалов толщиной всего в один атом. Это открытие может сделать возможным создание в будущем одномолекулярных вычислительных устройств. Исследовательский коллектив разработал методику выделения одиночных слоев атомов углерода из кристалла графита. Такая углеродная «наноткань», получившая название графен, является первым двумерным представителем семейства известных уже около 20 лет фуллереновых молекул. Графен очень прочен и гибок, а по электропроводности он сопоставим с углеродными нанотрубками. Используя стандартные технологии производства полупроводниковых чипов, ученые изготовили на его основе амбиполярный полевой транзистор, функционирующий при комнатной температуре. В настоящее время размер образцов графена не превосходит 10 мкм, участники

проекта не видят принципиальных ограничений, которые бы препятствовали созданию фрагментов наноткани шириной в несколько сантиметров, пригодных для использования в компьютерных чипах.

**Механическое упрочнение.** Из-за высокой прочности на разрыв и большого отношения длина/диаметр углеродные нанотрубки должны оказаться очень хорошим материалом для упрочнения композитов. В этой области уже проведена некоторая предварительная работа. Так, показано, что добавка 11,5 весовых процентов многослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,2 мкм к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв. Добавление 5 объемных процентов нанотрубок к алюминию также увеличивает прочность материала на разрыв вдвое по сравнению с так же обработанным алюминием, но без армирования. Композиты получали горячим прессованием и горячей экструзией. Алюминиевая пудра и углеродные нанотрубки смешивались и нагревались до температур выше 800 К в вакууме и затем сжимались стальными штампами. После этого из расплава экструзией получали стержни.

Данный эксперимент важен тем, что в нем показано — углеродные нанотрубки можно ввести в алюминий, и при последующей обработке они остаются химически устойчивыми. Исследователи полагают, что получая более однородное распределение и лучшее упорядочивание по направлениям углеродных нанотрубок в материале можно достичь существенного увеличения прочности на разрыв. Теоретические оценки показывают, что при оптимальной доле трубок в материале около 10 объемных процентов его прочность на разрыв должна увеличиться в шесть раз. На рис. 2.16 показаны результаты вычисления прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли однослойных углеродных нанотрубок диаметром 10 нм и длиной 100 мкм по формуле, называемой уравнением Келли–Тайсона. Эти вычисления дают увеличение прочности стали в семь раз при 30-процентном содержании ориентированных углеродных нанотрубок. Несмотря на то, что все эти результаты выглядят очень многообещающими, предстоит сделать еще очень многое, особенно в области разработки методов введения нанотрубок в метал-



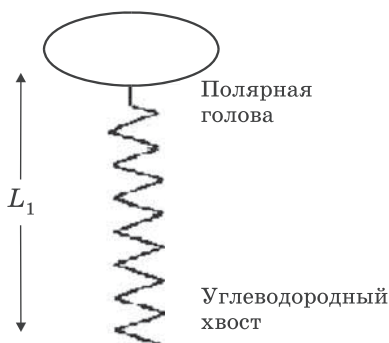
**Рис. 2.16.** Расчетный предел прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли углеродных нанотрубок

лы и пластики. Это конкретное применение, как и некоторые другие, очевидно требует масштабного недорогого способа производства нанотрубок.

## 2.2. Ленгмюровские молекулярные пленки

### 2.2.1. Общие сведения

Ленгмюр показал, что многие нерастворимые в воде амфифильные вещества (АМФВ), которые представляют собой несимметричные органические молекулы, содержащие гидрофобный «хвост» и гидрофильную «голову» (рис. 2.17), способны спонтанно растекаться по водной поверхности и снижать ее поверхностное натяжение за счет образования монослоя. Дело в том, что нелетучее вещество, нерастворимое в жидкости, растекается по ее поверхности, если силы адгезии между молекулами вещества и жидкости больше сил сцепления между молекулами этого вещества.



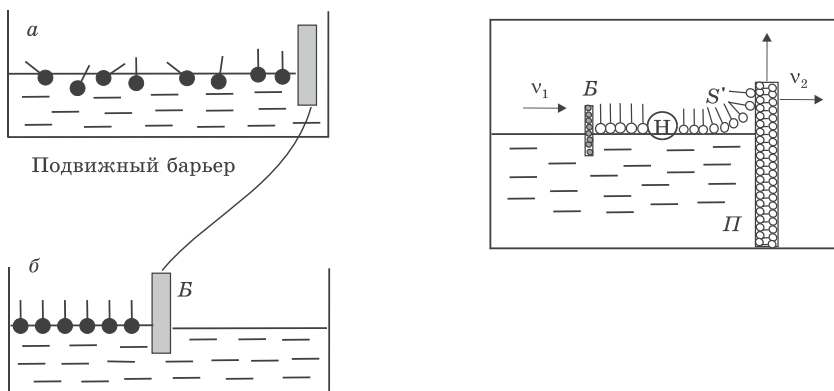
**Рис. 2.17.** Молекула амфифильного поверхностно-активного вещества с полярной головой и неполярным гидрофобным углеводородным хвостом

Количественное условие растекания жидкости  $B$  по жидкости  $A$  можно выразить через коэффициент растекания

$$S_{B/A} = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}),$$

где  $S_{B/A}$  — коэффициент растекания жидкости  $B$  по жидкости  $A$ ;  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  — коэффициенты поверхностного натяжения жидкостей;  $\gamma_{AB}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе их раздела. Если  $S_{B/A} > 0$ , происходит самопроизвольное растекание, если  $S_{B/A} < 0$ , жидкость  $B$  остается на поверхности жидкости  $A$  в виде линз. Например, в случае растекания стеариновой кислоты по поверхности воды адгезия ее молекул, содержащих полярную карбоксильную группу, к полярным молекулам воды больше сцепления между молекулами самой кислоты. Поэтому молекулы стеариновой кислоты при растекании будут притягиваться гидрофильными карбоксильными группами («головами») к молекулам воды. Поскольку неполярные углеводородные цепи очень слабо притягиваются к молекулам воды, молекулы стеариновой кислоты ориентируются почти вертикально, причем гидрофобные (не обладающие сродством к воде) метильные группы («хвосты») оказываются наверху. Однако на практике описанный критерий следует применять с осторожностью.

В зависимости от внешних условий характерно существование различных состояний локализованного на границе



**Рис. 2.18.** Схема нанесения моно- и мультислоев не растворимых АМФВ по классической методике Ленгмюра–Блоджетт

раздела «субфаза–газ» монослоя АМФВ, отличающихся величиной молекулярных ассоциатов, плотностью упаковки амфифильных молекул и степенью их упорядочения. Мономолекулярные пленки на поверхности жидкости могут находиться в различных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния характеризуются разной энергией взаимодействия между молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ). В «расширенных» монослоях молекулы АМФВ отдалены друг от друга на расстояния, значительно превышающие их размеры, и потому относительно слабо взаимодействуют между собой; углеводородные радикалы не имеют преимущественной ориентации, и их расположение варьируется от строго вертикального до почти горизонтального. С помощью подвижного барьера  $B$  (рис. 2.18) монослой поджимается до получения сплошной твердой пленки, в которой углеводородные радикалы ориентированы почти вертикально («частокол Ленгмюра»).

При постоянной температуре  $T$  состояние монослоя не растворимого АМФВ задается величиной поверхностного давления  $\pi$  в соответствии с изотермами сжатия  $\pi$ – $S$ , отражающими соотношение между величиной поверхностного давления барьера ( $\pi$ ) и удельной молекулярной площадью ( $S$ ).

### 2.2.2. Перенос монослоев на твердые тела.

#### Наращивание мультислоев

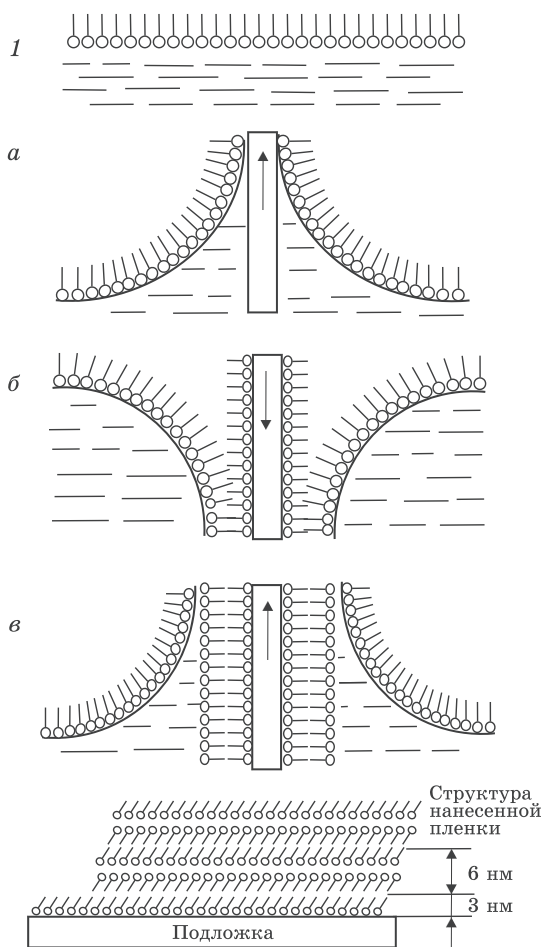
В 1920 году Ленгмюр описал метод переноса нерастворимого монослоя на твердую подложку посредством подъема подложки сквозь покрытую монослоем жидкость. Позднее Ленгмюр и Блджетт разработали уникальную методику «надстраивания» многослойных пленок на твердых поверхностях последовательным нанесением одного слоя поверх другого. Этот метод послойного наращивания на подложках однородных и стабильных кристаллических молекулярных пленок с желаемым числом слоев является, по-видимому, единственным, с помощью которого на гладкие подложки (например, стеклянные или металлические) можно наносить сплошные ориентированные пленки многих органических веществ (стеарата бария, стеариновой кислоты, некоторых стеринов и многих других) известной и контролируемой толщины от единиц нанометров до нескольких микрометров с точностью  $\sim 2,5$  нм.

Ленгмюровские пленки принимают форму той поверхности, на которую их наносят, и могут быть полезными для травления металлических пленок, которые пересекают ступеньки.

Методики, основанные на технологии Ленгмюра–Блджетт, позволяют без значительных материальных затрат воспроизводимо получать двумерные молекулярные моно- и мультислои на основе органических амфифильных веществ.

Особенностью данных методик является то, что сплошной упорядоченный мономолекулярный слой, представляющий собой своего рода двумерный кристалл, предварительно формируется на поверхности субфазы и впоследствии целостно переносится на поверхность подложки (см. рис. 2.19).

Поскольку на поверхности воды располагается монослой молекул, при извлечении подложки углеводородные группы прикрепляются к ее поверхности. При последующих операциях слои располагаются друг за другом (рис. 2.19). При шаге *a* погруженная подложка извлекается через мономолекулярный слой, находящийся на границе вода–воздух, и таким образом на твердую подложку наносится ленгмю-



**Рис. 2.19.** Схема нанесения многослойной ленгмюровской пленки:

*1* — распределение пленки силами поверхностного натяжения;

*а, б, в* — нанесение первого, второго и третьего слоев соответственно

ровский монослой. Шаг **б**: твердая подложка с уже нанесенным одним монослоем снова проводится через мономолекулярный монослой, находящийся на границе раздела воды и воздуха и покрывается по пути еще одним ленгмюровским монослоем.



**Шаг 6:** твердая подложка с уже нанесенными двумя мономолекулярными слоями еще раз проводится через монослой молекул на границе раздела воды и воздуха; так образуется третий монослой, и так далее. Этот способ позволяет изучать 2- и 3-мерную полимеризацию в атомном масштабе.

В зависимости от свойств подложки и направления движения ее сквозь монослой с определенной скоростью, а также от состояния монослоя на поверхности субфазы получают пленки определенного типа. Различают три типа пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ): полярные X- и Z-типа и симметричные неполярные слои Y-типа (рис. 2.20) (о слоях X-, Y- и Z-типа см. ниже).

Блоджетт и Ленгмюр установили, что на простой процесс нанесения пленок может существенно влиять присутствие примесей. Поскольку весь процесс происходит на молекулярном уровне, даже незначительные концентрации примесей или загрязнений в используемых химических реактивах могут приводить к значительному изменению свойств получаемых ленгмюровских пленок. Например, они наблюдали, что в случае пленок стеарата бария присутствие в растворе ионов меди или алюминия с концентрацией  $10^{-5}$  М исключает возможность нанесения пленки, а концентрация ионов меди в количестве  $2 \cdot 10^{-6}$  М способствует наращиванию толстых пленок (более 200 слоев!). Поэтому все применяемые химические вещества должны быть наивысшей чистоты, а вода должна иметь высокое электрическое сопротивление. Указанные значения удельных концентраций и pH должны строго выдерживаться.

Найдено также, что характер нанесения монослоев на твердую поверхность зависит от контактного угла между твердым телом и поверхностью воды, покрытой пленкой. Для облегчения процесса переноса монослой должен находиться при постоянном поверхностном давлении. Когда, к примеру, твердая пластина погружается в воду через находящийся на ее поверхности монослой, то искривленная поверхность жидкости в области ее контакта с твердой поверхностью набегают на поверхность подложки. Образуется «набегающий» контактный угол. Очевидно, что когда

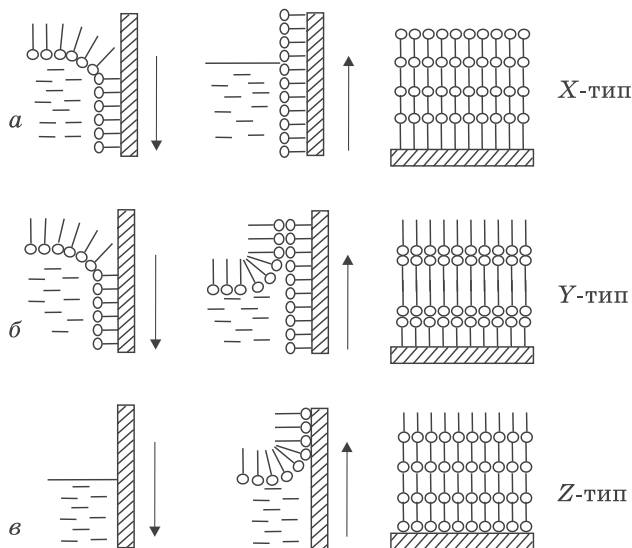


Рис. 2.20. Возможные типы пленок Ленгмюра–Блоджетт

пластина входит в воду и набегающий угол тупой, то поверхность воды, естественно, загибается вниз к твердой поверхности таким образом, что при нанесении на нее молекул обращенные вверх метильные группы поворачиваются к твердой поверхности. В нанесенном монослое с поверхностью подложки контактируют метильные группы, а внешняя поверхность монослоя состоит из карбоксильных групп (рис. 2.20, а). Отсюда ясно, что если набегающий угол острый, то метильные группы в монослое останутся повернутыми от твердой поверхности, поэтому при погружении подложки в воду монослой наноситься не будет. Таким образом, монослой на пластину при первом погружении в воду можно нанести только тогда, когда поверхности приданы достаточно высокие гидрофобные свойства, обеспечивающие большой контактный угол. Поэтому и не происходит нанесения монослоя при первом погружении обычной стеклянной пластинки, которая смачивается водой (малый контактный угол).

Когда пластина извлекается из воды, а отступающий угол острый, поверхность воды загибается вверх к подложке; при этом расположенные внизу монослоя группы, т. е. полярные карбоксильные группы, поворачиваются к твердой поверхности и молекулы переносятся на твердое тело. Таким образом, в этом случае молекулы переносятся на твердую поверхность, будучи повернутыми к ней своими карбоксильными группами, а поверхность полученного монослоя будет состоять из метильных групп (рис. 2.20, б). Когда отступающий угол тупой, карбоксильные группы молекул повернуты от поверхности подложки, и поэтому при подъеме пластины из воды монослой на ее поверхность не переносится. Таким образом, монослой можно нанести на гидрофильную твердую поверхность, характеризующуюся малым контактным углом, при ее извлечении через поверхность воды.

Из вышесказанного следует, что если и набегающий, и отступающий углы тупые (рис. 2.20, а), то нанесение происходит только при погружении подложки. Соответствующий процесс нанесения и получаемую пленку относят к X-типу. Она состоит из последовательности слоев, ориентированных так, что метильные группы направлены к твердой поверхности, а карбоксильные группы — от нее. Поверхность самой X-пленки будет образована карбоксильными группами. Поскольку молекулы в слоях ориентированы в одном направлении, расстояние между любыми двумя последовательными плоскостями, содержащими карбоксильные (или метильные) группы, очевидно, должно быть равно длине углеводородной цепи молекулы, если считать, что молекулы ориентированы перпендикулярно твердой поверхности.

Когда набегающий угол тупой, а отступающий — острый, нанесение, очевидно, будет происходить как при погружении, так и при извлечении подложки через поверхность воды. Этот процесс нанесения и получаемую с его помощью пленку относят к Y-типу. При этом поверхность пленки состоит из метильных групп. Так как молекулы в соседних слоях ориентированы в противоположных направлениях, то расстояние между двумя последовательными плоскостями, содержащими карбоксильные (или метильные) группы, оче-

видно, равно удвоенной длине молекулярной цепи, если молекулы ориентированы перпендикулярно твердой поверхности (рис. 2.20, б).

Когда и набегающий, и отступающий углы острые (рис. 2.20, в), процесс нанесения, очевидно, происходит лишь при извлечении подложки из воды через монослой на ее поверхности. Соответствующий процесс и получаемую при этом пленку относят к *Z*-типу. Такой процесс довольно необычен, и, насколько известно, сообщения о подобных пленках отсутствуют. Очевидно, что пленки *Z*-типа состояли бы из последовательности одинаково ориентированных эндотропных слоев. Поверхность самой пленки также состояла бы из метильных групп. Ясно также, что расстояние между двумя последовательными плоскостями, содержащими карбоксильные (или метильные) группы, должно равняться длине молекулярной цепи, если молекулы ориентированы перпендикулярно твердой поверхности.

Единственной оставшейся возможной комбинацией контактных углов является случай, когда набегающий угол острый, а отступающий тупой. Нетрудно обнаружить, что при этом нанесение вообще не происходит ни при погружении, ни при извлечении подложки из воды через монослой на ее поверхности.

Поскольку контактный угол между поверхностью воды, покрытой пленкой, и погруженным в воду телом, как хорошо известно, зависит от природы образующего пленку вещества, скорости погружения и извлечения подложки, поверхностного давления пленки, рН раствора и т. п., для нанесения требуемой пленки *X*-, *Y*- или *Z*-типа необходимы определенные условия.

Важно также отметить, что контактный угол между жидкостью и твердым телом сильно зависит от любых загрязнений твердой поверхности (жировых или иных) и от ее собственной шероховатости. Поэтому в процессе нанесения конкретного типа пленки большое внимание должно быть уделено также и этим факторам.

### 2.2.3. Вещества, используемые для нанесения мультислоев

Конденсированный монослой относительно несжимаем и не обнаруживает тенденции к неограниченному растеканию при уменьшении поверхностного давления до нуля, т. е. он ведет себя как двумерное твердое тело или жидкость, а не как газ. Оказывается, только такие конденсированные монослои обнаруживают способность к нанесению на твердые поверхности. Природа или ориентация нанесенного монослоя должна, конечно, определяться контактным углом между покрытой пленкой жидкой фазой и твердой поверхностью. Поэтому в принципе любое вещество, образующее нерастворимый, устойчивый и конденсированный монослой, можно использовать для приготовления ленгмюровских пленок, а природа или тип пленки будут определяться рассмотренными выше критериями для контактных углов. Действительно, установлено, что многие классы веществ дают хорошие многослойные пленки. Согласно опубликованным данным качественные слои образуют мыла жирных кислот с неразветвленной цепью, а также мыла ненасыщенных кислот и кислот с разветвленной молекулярной цепью, сами жирные кислоты, стерин, красители, например хлорофилл, многие протеины и эфиры.

К сожалению, неорганические вещества обычно обладают слишком сильными связями, они не растекаются и не могут образовывать монослоев; поэтому и не возникает вопроса о возможности формирования из них многослойных пленок указанным методом.

При исследовании ленгмюровских пленок методом рентгеновской дифракции наблюдали дифракционные эффекты, говорящие о том, что эти пленки имеют кристаллическую природу. Отсюда следует, что процесс наращивания пленки, по существу, представляет собой механическое послойное выращивание кристалла. Действительно, такую методику наращивания можно иногда применять для кристаллизации некоторых веществ, например ненасыщенных кислот, не поддающихся иным методам кристаллизации. Другой пример — стеарат меди, который трудно вырастить в виде мас-

сивного кристалла, но легко кристаллизовать методом Ленгмюра–Блоджетт.

#### 2.2.4. Некоторые свойства ленгмюровских пленок

Ленгмюровские пленки, в частности пленки мыл жирных кислот, вообще говоря, очень мягкие и легко разрушаются. Поскольку пленки приготавливаются на основе органических материалов, обычно они плавятся при относительно низких температурах. Это свойство может сделать довольно проблематичным применение подобных пленок в некоторых приборах. Тем не менее, многослойные пленки стеаратов и стеариновой кислоты вполне термостойки в температурном интервале от температуры жидкого азота до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . И все-таки можно сказать, что ленгмюровские пленки обладают удивительной термической стабильностью. Например, их можно было в течение длительного времени нагревать во влажном воздухе без разрушения, быстро и многократно охлаждать до температуры жидкого азота и нагревать до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере без изменения их электрических свойств. Кроме того, каждый наносимый монослой является двумерным кристаллом и стремится затянуть разрывы и пустоты, оставленные предыдущим слоем. Поэтому такие пленки обладают интересным свойством — при утолщении они становятся более гладкими.

Электрическая прочность ленгмюровских пленок достаточно высока. Например, для стеарата бария для различных толщин она составляет  $10^6\text{ В/см}$ . К конденсаторам с пленками стеарата бария и кальция толщиной  $10 \dots 100\text{ нм}$  ( $4 \dots 40$  слоев) можно прикладывать поля до  $5 \cdot 10^6\text{ В/см}$ . При исследовании разрушающего пробоя пленок стеарата бария в микроскопе на просвет «отдельные» дырки или «каналы» пробоя не наблюдались, как если бы пробой приводил к самозалечиванию без шунтирования.

По-видимому, наиболее фундаментальным и практически важным физическим параметром нанесенного монослоя является его толщина. Именно малая (порядка единиц нанометров), строго определенная и одинаковая по всему монослою толщина, которую к тому же можно контролировать

(скажем, в пределах 2,5 нм) в системах на основе ленгмюровских пленок, делает эти пленки наиболее полезными для интересных приложений и фундаментальных исследований явлений, для которых толщина объекта является критическим параметром, например оптическая интерференция, электрический пробой, туннельные явления и т. д. Поэтому большинство применений молекулярных ленгмюровских пленок основано на том, что они однородны по толщине, что их толщину можно тонко регулировать и она известна, например, можно использовать их в качестве прокладок контролируемой толщины, или «фиксаторов расстояния». Ленгмюровские пленки окажутся весьма полезными в любом исследовании, где требуется сверхтонкая диэлектрическая пленка с постоянной, контролируемой и известной толщиной. Так, например, ленгмюровские пленки перспективны для использования в качестве изолирующего барьера при исследовании электронного туннелирования. Для получения воспроизводимого и высокого уровня инжекции диэлектрическая пленка должна быть, конечно, тонкой, однородной, обладать прекрасными диэлектрическими свойствами и быть одинаковой по толщине. Очевидно, поэтому ленгмюровские пленки привлекают внимание при разработке различных приборов и экспериментальных исследованиях фундаментальных процессов проводимости, в частности туннелирования в тонких диэлектрических пленках.

Поскольку тонкая многослойная пленка является хорошей моделью двумерного твердого тела, ее исследование может пролить свет прежде всего на свойства такого твердого тела и тем самым, возможно, позволит критически проверить некоторые фундаментальные представления теории твердого тела.

# **3. Гетерогенные процессы формирования наноструктур и наноматериалов**

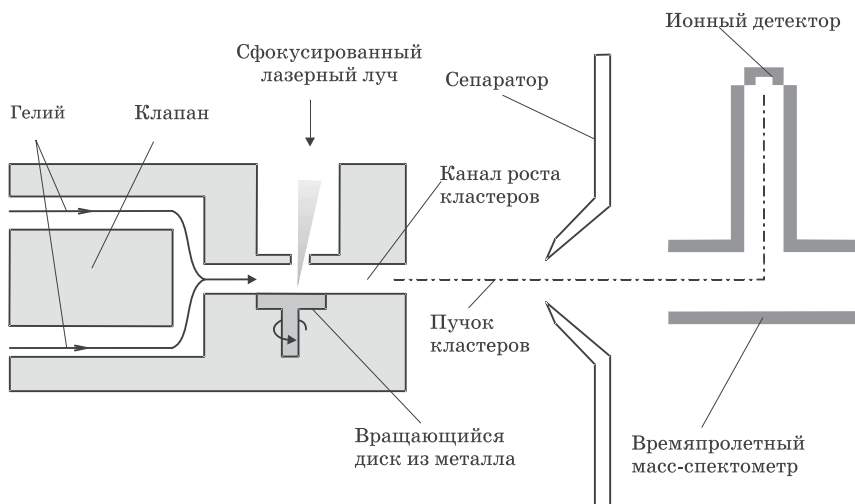
## **3.1. Методы получения наночастиц из паровой фазы**

В последние годы наметились два основных направления в изучении и в практическом применении систем, размеры элементов которых составляют от нескольких до сотен нанометров. К первому направлению можно отнести исследования наноструктурированных материалов. Такие материалы образованы большим числом наночастиц, индивидуальные свойства которых проявляются опосредованным образом: изменение свойств отдельных структурных элементов материала при переходе в область нанометровых размеров обуславливает появление его новых качеств. Так, повышаются прочность, пластичность, износостойкость керамик, полученных из нанометровых частиц, образуются сплавы из несовместимых металлов, улучшаются электрические и магнитные свойства композитов и т. д.

Второе направление связано с изучением отдельных наночастиц, в том числе и нанокомпозитов. В этом случае целью является как разработка методов получения наночастиц, позволяющих манипулировать ими как отдельными объектами, так и исследование физико-химических свойств синтезированных наночастиц. Проблема получения отдельных наночастиц является одной из основных в современных исследованиях.

Существуют разнообразные методы получения наночастиц. Рассмотрим некоторые из основных методов, обеспечивающих возможность изоляции наночастиц и выделения



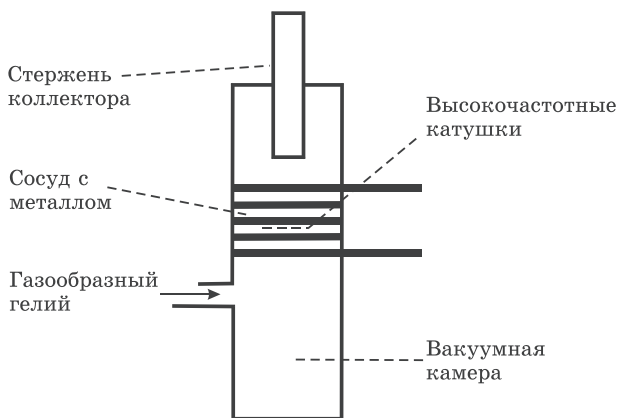


**Рис. 3.1.** Установка для получения наночастиц металлов лазерным испарением атомов с поверхности материала

их из ансамбля. Лишь в изолированном и выделенном из ансамбля состоянии наночастицы могут представлять интерес как элементы микроэлектронных приборов.

**Метод испарения-конденсации** являлся долгое время одним из основных способов получения наночастиц металлов. При использовании этого метода проводят испарение металла в поток инертного газа. Поток несущего газа с парами металла подается в камеру, температура стенок которой меняется заранее заданным образом. Характер изменения температуры обычно рассчитывается с учетом уравнений тепло- и массопереноса, а также кинетики нуклеации для обеспечения необходимой скорости конденсации паров металла, при которой частицы до снятия пересыщения успевают вырасти до требуемых размеров.

На рис. 3.1 показана одна из установок для получения кластеров металлических атомов. Лазерный луч высокой интенсивности падает на металлический стержень, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло. Расширение этого потока

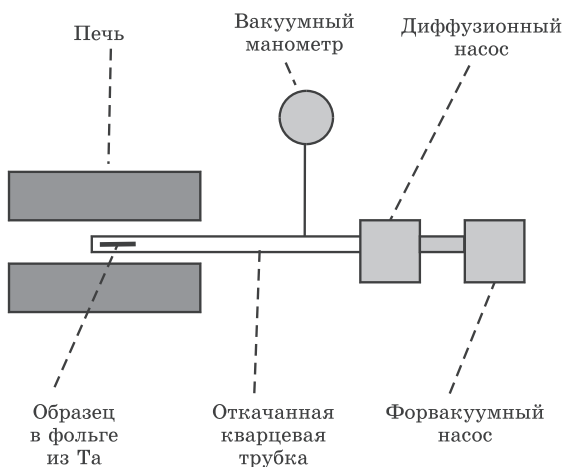


**Рис. 3.2.** Схема установки для получения наночастиц с помощью плазмы, разогреваемой высокочастотным полем

в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла. Эти кластеры ионизируются ультрафиолетовым (УФ) излучением и попадают в масс-спектрометр, измеряющий отношение массы к заряду. Для изучения химического взаимодействия наночастиц с газами возможно введение различных газов, например кислорода.

Разновидностью метода испарения-конденсации является метод **высокочастотного индукционного нагрева**. Рис. 3.2 иллюстрирует метод синтеза наночастиц с помощью плазмы, создаваемой радиочастотными нагревательными катушками. Изначально металл находится в виде прутка в откачанной камере. Металл разогревается до температуры выше точки испарения высоковольтными радиочастотными катушками, обмотки которых находятся снаружи вакуумированной камеры. Затем в систему впускается гелий, что приводит к образованию в области катушек высокотемпературной плазмы. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла, и эти комплексы диффундируют к холодному коллектору, где и образуются наночастицы.

**Термолиз.** Наночастицы могут образовываться в результате разложения при высокой температуре твердых веществ, содержащих катионы металлов, молекулярные анионы или



**Рис. 3.3.** Установка для получения наночастиц металла путем термического разложения твердого вещества, содержащего катионы металла, молекулярные анионы или металлоорганические соединения

металлоорганические соединения. Такой процесс называют термоллизом. Например, малые частицы лития можно получить разложением азида лития  $\text{LiN}_3$ . Вещество помещается в откачанную кварцевую трубку и нагревается до  $400^\circ\text{C}$  в установке, показанной на рис. 3.3. При температуре около  $370^\circ\text{C}$  азид разлагается с выделением газообразного  $\text{N}_2$ , что можно определить по увеличению давления в вакуумированном пространстве. Через несколько минут давление падает до первоначального уровня, показывая, что весь  $\text{N}_2$  удален. Оставшиеся атомы лития объединяются в маленькие коллоидные металлические частицы. Таким методом можно получить частицы с размерами 5 нм. Наличие таких наночастиц детектируется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) электронов проводимости металлических частиц.

Хотя металлические наночастицы рассматриваются здесь как изолированные частицы, это не всегда имеет место в действительности. Некоторые наночастицы, такие как алюминий, имеют высокую реакционную способность. Если бы

можно было поместить в воздухе изолированную наночастицу алюминия, она немедленно окислилась бы кислородом воздуха и покрылась слоем оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 80-нанометровых частиц алюминия, пассивированных кислородом, показывает, что слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на их поверхности составляет 3...5 нм. Поэтому частицы обычно пассивируют введением какого-либо газа, например кислорода.

Методом испарения-конденсации получены наночастицы Ag, Bi, Cu и Te. Показано, что для всех исследованных систем, варьируя давление и состав несущего газа, можно получать частицы размером от 1 до 10 нм. Размер частиц при этом является линейной функцией давления. Методом испарения-конденсации были получены также частицы сплавов Ag/M (M = Co, Fe, Ni) примерно с теми же характеристиками.

Метод испарения-конденсации позволяет получать наиболее чистые металлические частицы. По этой причине и в настоящее время он не потерял своей привлекательности.

Несмотря на успехи, достигнутые с помощью метода испарения-конденсации, его в основном используют для получения композиционных материалов и реже для получения наночастиц, что связано с чрезвычайно широким (по современным критериям) распределением получаемых наночастиц по размерам и трудностью управления этими размерами. В результате более удобными оказались обычные коллоидные методы получения наночастиц. Привлекательность коллоидных методов обусловлена благодаря удачному использованию специальных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

## 3.2. Получение наночастиц в жидких средах

### 3.2.1. Поверхностно-активные вещества

Наночастицы могут быть получены также и в жидких средах, что исключает контакт их с воздухом.

Поскольку наноразмерные частицы довольно подвижны, при столкновении слипаются, то требуется каким-либо способом подавить их агрегацию. Поэтому до недавнего времени полученные частицы осаждали на инертную подложку.

Только в этом случае удавалось получить изолированные частицы. Проведенные исследования кинетики агрегации наночастиц в процессе их получения методом испарения-конденсации показали, что, например, нанометровые частицы цинка успевают образовывать агрегаты за время 10 ... 100 мс в зависимости от режима роста частиц.

Велись также поиски методов, обеспечивающих получение наночастиц без использования твердых подложек. Твердую подложку заменяли замороженным аргоном или растворителем. В этом случае проводят совместное осаждение частиц и растворителя, в процессе которого происходит постепенное наращивание объема композита, содержащего наночастицы. Последующим нагревом твердый композит переводят в коллоидную дисперсию наночастиц.

Полученные таким путем коллоидные дисперсии не всегда оказываются устойчивыми. Чтобы получить устойчивые системы, в них вводятся соосаждением (или последующим добавлением) поверхностно-активные вещества — ПАВ. В результате удалось получить диспергированные в растворе частицы размером до 1 нм с концентрацией до  $10^{20}$  частиц в  $1 \text{ м}^3$ . Как показали результаты электронно-микроскопического исследования, в полученных системах с использованием ПАВ отсутствуют агрегаты наночастиц.

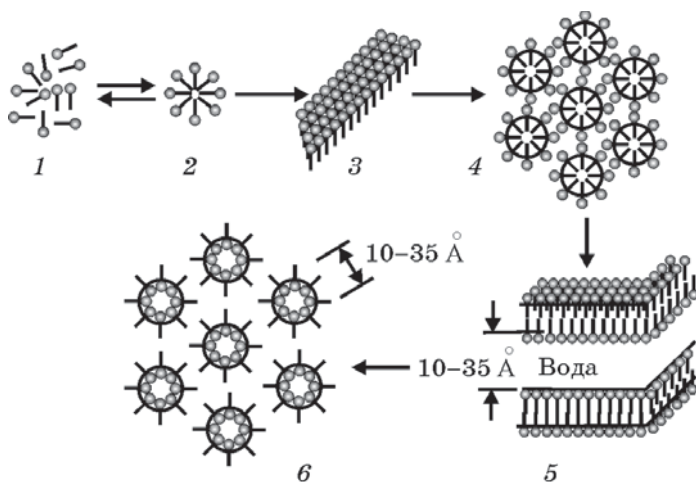
ПАВ покрывает наночастицы и препятствует их агрегированию. Такие металлические частицы называют пассивированными, поскольку они покрыты слоем некоторого другого вещества. Следует заметить, что химическая природа этого слоя оказывает существенное влияние на свойства наночастицы. Так, кристаллическая структура изолированной наночастицы может отличаться от структуры лиганд-стабилизированной наночастицы. Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам. Изменение кристаллической структуры наночастицы может отразиться на многих ее свойствах, в частности — на электронной структуре.

Самособирающиеся монослои тоже могут быть использованы для покрытия наночастиц. Например, наночастицы золота можно пассивировать самособранным слоем, используя октадецилтиол ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{S}-\text{Au}$ ). Здесь длинная углеводород-

ная цепочка привязывается за один конец тиоловой группой SH к наночастице золота с образованием сильной связи S–Au. Притяжение между молекулами приводит к их симметрично упорядоченному расположению вокруг частицы. Такое симметричное расположение молекул вокруг частицы характерно для самособирающихся монослоев.

ПАВ являются уникальным объектом коллоидной химии, представляя собой органические вещества (синтетические или природные), обладающие ограниченной растворимостью в воде и способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая межфазное натяжение. Эти вещества имеют дифильное строение: молекула или ион ПАВ содержит гидрофобную часть и полярную гидрофильную группу той или иной природы (см. рис. 2.17). Гидрофобная часть представляет углеводородный радикал ( $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_nH_{2n-1}$ ,  $C_6H_5$  и др.), содержащий от 8 до 18 углеродных атомов. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ делят на катионные, анионные и неионогенные (такие ПАВ существуют в растворе в виде молекул).

Специфика поведения ПАВ в водных растворах связана с особенностями взаимодействия между молекулами воды и ПАВ. Согласно многочисленным исследованиям, вода при комнатной температуре является структурированной жидкостью, структура которой подобна структуре льда, но в отличие от льда вода имеет только ближний порядок ( $r < 0,8$  нм). При растворении ПАВ происходит дальнейшее структурирование молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ, что приводит к уменьшению энтропии системы. Поскольку система стремится к максимуму энтропии, то при достижении определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), молекулы или ионы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются мицеллами. Образование мицелл сопровождается высвобождением части структурированной воды, что является термодинамически выгодным процессом, поскольку он приводит к увеличению энтропии системы. Образование мицелл фиксируется обычно по изменению какого-либо физического свойства раствора ПАВ (например, поверхностного натяжения, электропро-

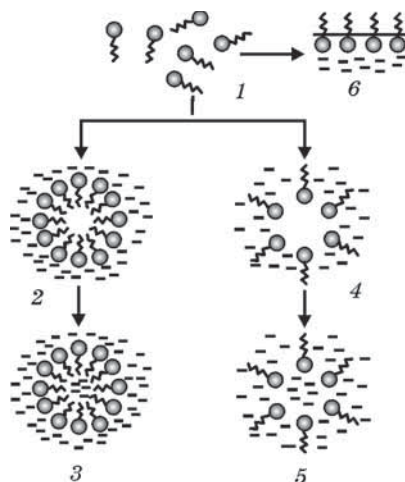


**Рис. 3.4.** Структуры, возникающие в растворах ПАВ: 1 — мономеры, 2 — мицелла, 3 — цилиндрическая мицелла, 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы, 5 — ламеллярная структура, 6 — гексагональная упаковка

водности, плотности, вязкости, светорассеяния и т. д.) в зависимости от концентрации ПАВ. Величина ККМ зависит от целого ряда факторов: природы ПАВ, длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия электролитов или других органических соединений, pH раствора. Однако основным фактором является соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Так, чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ.

При концентрациях ПАВ, близких к ККМ, мицеллы представляют собой примерно сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро. Молекулы или ионы, входящие в мицеллы, находятся в динамическом равновесии с объемом раствора.

При концентрациях ПАВ, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл (рис. 3.4), различающихся по форме: сферические, цилиндрические. Таким образом,



**Рис. 3.5.** Схема образования организованных структур в растворах ПАВ: 1 — коллидный раствор ПАВ, 2 — прямая мицелла в водном растворе, 3 — солюбилизация неполярной жидкости прямой мицеллой, 4 — обратная мицелла, 5 — солюбилизация полярной фазы обратной мицеллой, 6 — адсорбционный слой ПАВ на поверхности раздела полярный растворитель–воздух

мицеллы можно рассматривать как двумерные, одномерные и нульмерные нанообъекты.

Нерастворимые в воде молекулы ПАВ с длинным углеводородным радикалом и слабой полярной группой могут растворяться в неполярных жидких фазах. В этом случае при определенной концентрации ПАВ также наблюдается образование мицелл, которое обусловлено специфическими взаимодействиями между полярными группами ПАВ. Такие мицеллы называются обратными (рис. 3.5). Форма обратных мицелл зависит от концентрации ПАВ и может быть различной.

Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность солюбилизировать, что значительно увеличивает растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах или, соответственно, полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные системы, называемые микроэмульсиями.

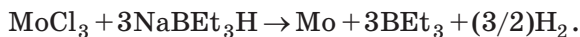


Следует отметить, что свойства вещества при солюбилизации сильно изменяются, в результате чего скорость химических реакций, протекающих в этих системах, также может меняться. Это явление находит широкое применение в химии, биологии, медицине, различных технологических процессах. Самыми полезными методами синтеза, в смысле потенциала крупномасштабного применения, вероятно, являются химические методы. Существует много различных химических методов, которые можно использовать для получения наночастиц металла. Рассмотрим некоторые из них.

### 3.2.2. Методы восстановления и разложения в растворах

Для получения коллоидных частиц наиболее широко применяют метод химического восстановления. Восстановление солей металлов проводят различными восстановителями в присутствии стабилизаторов (специальных лигандов, полимеров, ПАВ), которые подавляют агрегацию частиц. В качестве восстановителей могут применяться, например,  $\text{NaBET}_3\text{H}$ ,  $\text{LiBET}_3\text{H}$  и  $\text{NaBH}_4$ , где Et — этиловый радикал ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ).

Так, наночастицы молибдена (Mo) можно приготовить восстановлением растворенной в толуоле соли молибдена с помощью  $\text{NaBET}_3\text{H}$ . Эта реакция дает хороший выход наночастиц молибдена с размерами 1 ... 5 нм. Реакция идет по схеме



Другим примером рассматриваемого метода может служить двухэтапное восстановление  $\text{AuCl}_4^-$  боргидридом натрия в водном растворе толуола в присутствии алкантиола ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ ), которое приводит к образованию покрытия тиолом наночастиц золота  $\text{Au}_m$ , входящих в состав органического соединения  $(\text{Au}_m)(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})$ , где Me — метильный радикал  $-\text{CH}_3$ . При исследовании материала посредством рентгеновской дифракции кроме размытых пиков от атомных плоскостей наночастиц золота обнаруживается серия острых пиков на малых углах рассеяния, наличие кото-

рой означает, что наночастицы золота в матрице из органического соединения  $(C_{12}H_{25}SH)(C_6H_5Me)$  сформировали гигантскую трехмерную решетку, образовав фактически кристалл из наночастиц. Установлено, что кристаллическая структура этой системы соответствует ОЦК. Хорошо упорядоченное симметричное расположение больших наночастиц золота появилось в результате самосборки в процессе химической реакции.

Восстановлением соли соответствующего металла гидразином впервые были получены монодисперсные металлические наночастицы Pt, Pd, Rh и Ir (с размером частиц 3 ... 5 нм). Аналогичный метод был использован для синтеза биметаллических наночастиц платины и палладия. Вместо использования восстановителя (водорода или гидразина) через эмульсию можно пропустить газ, например,  $CO_2$  или  $H_2S$ .

В процессе восстановления возникают частицы разного размера, который заранее предсказать не удастся, поскольку на него влияют сразу несколько факторов: природа растворителя и стабилизатора, их концентрация, температура и время проведения реакции. Однако в значительной мере размер частиц определяется созданным пересыщением: при более высоком пересыщении формируются более мелкие частицы, так что варьируя степень пересыщения, можно успешно управлять размерами частиц.

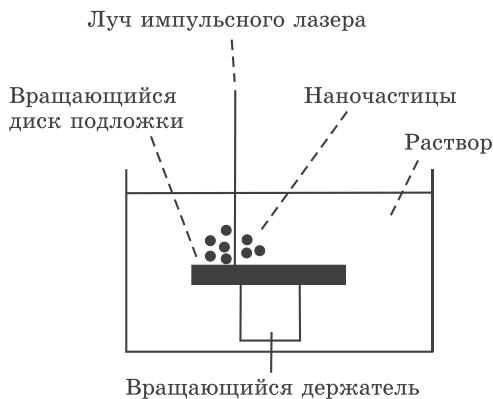
Достигаемая в экспериментах степень пересыщения определяется скоростью реакции восстановления, температурой и количеством восстановленного металла, затраченного на формирование и рост частиц. Процесс формирования частиц связан с гомогенной (а, может быть, и гетерогенной) нуклеацией. Как правило, он лимитируется условиями проведения эксперимента; по этой причине в качестве основного средства регулирования размеров частиц используют замедлители роста, которые играют двоякую роль. С одной стороны, они замедляют отвод восстановленного металла из раствора к частицам и тем самым способствуют росту пересыщения. С другой стороны, замедлители непосредственно ограничивают скорость увеличения размеров частиц. По этой причине выбор защитной оболочки частиц во многом является решающим с точки зрения управления их размерами.

Известно, что алкантиолы образуют на поверхности кристаллического золота плотные самоорганизованные монослои. В связи с этим алкантиолы были использованы при восстановлении золота в растворе  $\text{HAuCl}_4$  с помощью  $\text{NaBH}_4$ , и было обнаружено, что в этом процессе формируются практически монодисперсные частицы. Восстановление золота идет до атомарного состояния, завершающегося нуклеацией атомов в нанокристаллы; при этом алкантиолы адсорбируются на их поверхности.

Полученные методом восстановления нанокристаллы золота, покрытые монослоем алкантиолов, состоят из металлической сердцевины, содержащей от 10 до 5000 атомов, и плотной оболочки ПАВ. Практически все частицы характеризуются отчетливо выраженным плазмонным пиком в оптическом спектре поглощения. Положение пика и его ширина зависят от размера частиц и свойств адслоя.

Полагают, что монослой на наночастицах самоорганизуется так же, как и на поверхности массивных образцов. При этом размеры нанокристаллов зависят от длины алкильной цепи в алкантиоле и от соотношения содержания тиолов и золота в растворе. Данные электронной микроскопии показывают, что микрокристаллы золота компактны, имеют огранку и кристаллическую структуру с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Они имеют преимущественно форму октаэдра или икосаэдра. Внутренняя область микрокристаллов состоит из чистого золота, а атомы серы присутствуют на поверхности и связаны с алкильными цепями. Указанные результаты получены из данных спектроскопии и масс-спектрометрии.

**Метод восстановления с использованием импульсного лазера.** Раствор нитрата серебра и восстановителя протекал через смеситель, представляющий собой диск, вращающийся в растворе (рис. 3.6). Для получения наночастиц серебра использовали импульсный лазер, с помощью которого производится локальный разогрев поверхности вращающегося диска. Нитрат серебра реагировал с восстановителем в горячих областях с образованием наночастиц серебра, выделяемых впоследствии из раствора в центрифуге. На размер частиц можно влиять энергией лазерного луча и скоростью вра-



**Рис. 3.6.** Установка для получения наночастиц серебра импульсным лазером, с помощью которого производится локальный разогрев поверхности вращающегося диска

щения диска. Этот метод обладает высокой производительностью, составляющей 2 ... 3 г/мин.

**Метод разложения.** Наночастицы металла, в частности алюминия, можно получать разложением  $\text{Me}_2\text{EtNAI}\text{H}_3$  в толуоле с последующим нагревом до  $105^\circ\text{C}$  в течение двух часов (Me означает метил,  $-\text{CH}_3$ ; Et — этиловый радикал,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ). В качестве катализатора этой реакции используется изопропоксид титана. При использовании этого катализатора можно получить, например, 80-нанометровые частицы Al. Выбор катализатора определяет размер образующихся наночастиц. Для предотвращения слипания наночастиц в раствор также могут быть добавлены поверхностно-активные вещества, например олеиновая кислота.

Среди *других методов синтеза* металлических наночастиц следует отметить довольно часто использующийся метод *импульсного радиоллиза в растворах*. Под действием рентгеновского либо ультрафиолетового излучения, или высокоэнергетических электронов происходит последовательное образование кластеров  $\text{M}_2^+$ ,  $\text{M}_3^+$ , ...,  $\text{M}_n^{x+}$ . Некоторые из них являются чрезвычайно устойчивыми. В результате в растворе накапливаются устойчивые «магические» кластеры.

Здесь под словом «магические» имеются в виду кластеры, содержащие строго определенное, «магическое» число атомов металла: 13, 55, 147, 309, 561, ..., соответствующее полностью заполненным атомным слоям (оболочкам) кубооктаэдрических кластеров с ГЦК-упаковкой. Радиолизным методом можно получать и наночастицы смешанного состава. Варьируя дозы облучения, можно регулировать размер и состав наночастиц.

При реализации радиолизного метода получения наночастиц также используют различного рода стабилизаторы, хотя в некоторых случаях, например, для водных растворов серебра применение стабилизаторов необязательно. Вместе с тем, в присутствии стабилизаторов наночастицы получаются с более высоким уровнем монодисперсности при меньшем их размере. В качестве стабилизаторов могут применяться растворимые полимеры. Полимер — это органическое соединение с высокой молекулярной массой, образующееся повторением структурных единиц, называемых мономерами. Мономер имеет, как правило, исходное соединение с двойной химической связью, которая раскрывается до одинарной во время реакции полимеризации, в процессе которой и образуется полимер. Вместе с тем в случае растворов полимеров они служат ограничителями размеров частиц. Степень влияния полимера на размер наночастиц зависит от длины его цепи и от условий проведения синтеза.

При синтезе наночастиц с целью придания им заданной формы и ограничения их размеров используют также различного рода *шаблоны*. В качестве таковых применяют полимерные мембраны (позволяющие выращивать частицы цилиндрической формы), высокопористые оксидные пленки и специальным образом подготовленные подложки, что часто дает возможность получать уже готовые к использованию упорядоченные структуры, построенные из наночастиц.

Синтез наночастиц и получение композитов на их основе можно проводить с использованием «*золь-гель*» *технологии*. Предложен также метод получения наночастиц при электрическом разряде в растворе. В настоящее время для синтеза металлических наночастиц, полупроводников, карбонатов и сульфатов бария, кальция, стронция, монодис-

персных частиц  $\text{SiO}_2$ , высокотемпературной керамики широко применяются реакции осаждения в микроэмульсионных системах.

### 3.2.3. Восстановление в микроэмульсиях

Микроэмульсии — это термодинамически стабильные изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. При смешивании таких жидкостей капли одной из них, стабилизированные межфазной пленкой ПАВ, в качестве которых могут использоваться низкомолекулярные спирты, распределяются в другой. Микроэмульсии относятся к лиофильным дисперсным системам и могут быть получены либо путем самопроизвольного диспергирования двух несмешивающихся жидкостей в результате сильного снижения межфазного натяжения, либо в процессе солюбилизации. В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные системы, называемые микроэмульсионными. Термодинамическая стабильность микроэмульсионных систем обусловлена низким межфазным натяжением, которое по литературным данным может составлять  $10^{-5}$  мДж/м<sup>2</sup> для ионных ПАВ и  $10^{-4}$  мДж/м<sup>2</sup> для неионогенных ПАВ. В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть прямыми — масло в воде (м/в) или обратными — вода в масле (в/м). В обоих случаях дисперсная фаза состоит из капель, размер которых не превышает 100 нм.

Микроэмульсии типа «вода в масле» (обратные мицеллы) в последнее время все больше привлекают внимание как микрореакционные среды для получения наночастиц. Такие микроэмульсии состоят из капель воды (или капель водных растворов) нанометровых размеров, диспергированных в масляной (органической) фазе и стабилизированных молекулами ПАВ, распределенными по межфазной поверхности. Высокодисперсные капли воды представляют собой идеальные микрореакторы для получения микрочастиц, поскольку размер капель является естественным ограничителем размеров выращиваемых наночастиц.

### 3.2.4. Образование твердых частиц в микроэмульсиях

Фундаментальным свойством дисперсных систем является их способность к постоянной эволюции. Эволюция связана с самой природой коллоидного (дисперсного) состояния вещества, в первую очередь, с термодинамической неравновесностью большинства коллоидных систем. Избыток свободной энергии, обусловленный наличием высокоразвитой поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, стимулирует протекание различных процессов (физических, физико-химических), приводящих к уменьшению свободной энергии Гельмгольца. В микроэмульсионной системе частицы дисперсной фазы постоянно сталкиваются, коалесцируют и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Процесс столкновения капель зависит от диффузии капель в масляной фазе (для обратной микроэмульсионной системы), тогда как процесс обмена определяется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности. Для получения твердых наночастиц смешиваются две идентичные обратные микроэмульсионные системы «вода в масле», водные фазы которых содержат вещества *A* и *B*, образующие в ходе химической реакции трудно растворимое соединение *C*. При коалесценции капель в них в результате обмена веществом образуется новое соединение *C* (рис. 3.7).

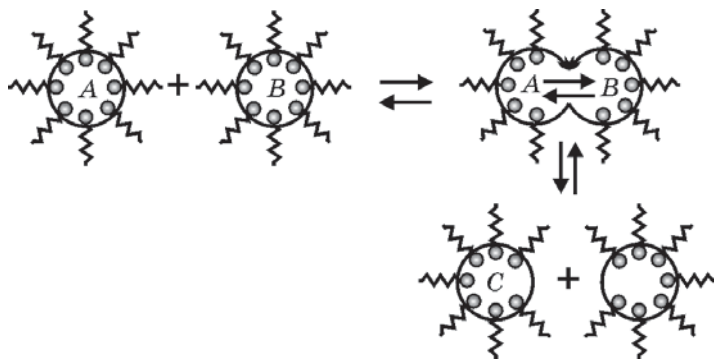


Рис. 3.7. Схема реакции, протекающей в обратной микроэмульсионной системе

Размеры частиц новой фазы будут ограничены размером капель полярной фазы.

В настоящее время реакции осаждения в микроэмульсионных системах широко применяются для синтеза металлических наночастиц, полупроводников, карбонатов и сульфатов бария, кальция, стронция, монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$ , высокотемпературной керамики.

Наночастицы металлов получают восстановлением соответствующих солей металлов борогидридом натрия или гидрозинном. Например, для получения наночастиц меди использовали функциональное ПАВ — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат меди  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ . Это ПАВ играло двоякую роль: с одной стороны, оно служило стабилизатором капель воды, с другой — источником ионов меди в каплях.

Микроэмульсию, содержащую капли воды, стабилизированные  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  и  $\text{Na}(\text{AOT})$  в изооктане, смешивали с микроэмульсией, содержащей капли водного раствора борогидрида натрия, стабилизированные  $\text{Na}(\text{AOT})$ . После смешивания микроэмульсий начинается обмен веществом между каплями и происходит процесс восстановления меди. Из-за наличия естественных ограничений получающиеся частицы меди имеют нанометровый размер.

Несмотря на то, что механизм образования наночастиц в микроэмульсионной среде окончательно не установлен, можно выделить ряд факторов, влияющих на протекание реакции. Это прежде всего соотношение водной фазы и ПАВ в системе ( $W = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{ПАВ}]$ ), структура и свойства солюбилизированной водной фазы, динамическое поведение микроэмульсий, средняя концентрация реагирующих веществ в водной фазе. На размер капель дисперсной фазы оказывает также влияние природа ПАВ, являющихся стабилизаторами микроэмульсионной системы. Однако во всех случаях размер наночастиц, образующихся в процессе реакции, контролируется размером капель исходной микроэмульсии. Например, показано, что размер наночастиц  $\text{CdS}$  практически линейно возрастает с увеличением соотношения  $W$ .

Большинство исследований в этой области относится к синтезу наночастиц сферической формы. Вместе с тем большой научный и практический интерес представляет получе-



ние асимметричных частиц (нити, диски, эллипсоиды) и точный контроль за их формой. Проведение синтеза в обратных микроэмульсионных системах позволило получить нановолокна  $\text{BaCO}_3$ , а также асимметричные наночастицы различных веществ с необычными магнитными свойствами.

Оказывается, отношением  $W$  в микроэмульсиях в заметной степени определяются не только размеры, но и форма частиц, поскольку структура последних также в значительной мере определяется этим соотношением. При  $W < 4$  в микроэмульсии присутствуют только сферические капли, размер которых пропорционален  $W$ . После восстановления меди в такой системе формируются сферические наночастицы диаметром от 1 до 12 нм, величина которых также пропорциональна  $W$ .

Дальнейшее повышение содержания воды ( $4 < W < 5,5$ ) приводит к изменению формы микрокапель: они становятся сфероидальными. Соответственно, при восстановлении меди в системе формируются наночастицы сферической формы с диаметром 8,2 и 12 нм и частицы в форме цилиндров с диаметром 12 нм и длиной 18,5 нм. При относительном содержании воды в интервале  $5,5 < W < 11$  микроэмульсия имеет структуру бинепрерывной фазы, в ней формируются наночастицы-сферы с диаметром 6,7 и 9,5 нм и наночастицы-стержни длиной 22,6 нм и диаметром 9,5 нм.

Дальнейший рост содержания воды ( $W > 11$ ) ведет к превращению микроэмульсии в ламинарную структуру, в которой формируются только стержни длиной от 300 до 1500 нм и диаметром от 10 до 30 нм. Как свидетельствуют данные электронной микроскопии, синтезированные в микроэмульсиях наночастицы (включая упомянутые длинные стержни) имеют бездефектную поверхность, что свидетельствует об их высоком качестве.

Поскольку ПАВ играют важную роль при получении наночастиц в микроэмульсиях, в настоящее время продолжается поиск новых более эффективных ПАВ, которые могут быть использованы при синтезе металлических наночастиц. Продолжаются также исследования влияния внешних факторов, например, температуры на размер и форму наночастиц, образующихся в микроэмульсиях.

Рассмотренный метод обладает уникальными возможностями регулирования размеров и формы (в том числе и заданных) наночастиц микроэмульсий.

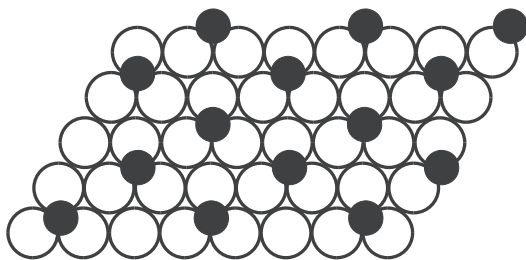
### **3.3. Получение упорядоченных структур наночастиц**

Металлические наночастицы, предназначенные для применения в качестве элементов электронных устройств, должны быть в конечном итоге размещены на подложках. Свойства ансамблей осажденных частиц сильно зависят от характера их распределения по подложке, и этому вопросу в последнее время уделяют большое внимание. Особый интерес вызывает возможность осаждения упорядоченных структур, построенных из наночастиц, которые могут служить миниатюрными электронными устройствами: элементами памяти, лазерами, экранами, переключателями и др.

#### **3.3.1. Самособранные монослои и мультислои**

Модельная система, которая хорошо иллюстрирует принципы и преимущества процесса самосборки, — самособранный монослой. Метод Ленгмюра–Блоджетт, который исторически предшествовал подходу самосборки, успешно использовался для подготовки и изучения оптических покрытий, биосенсоров, лиганд-стабилизированных кластеров  $\text{Au}_{55}$ , антител и ферментов. Самособранные монослои (в отличие от слоев, сформированных методом Ленгмюра–Блоджетт) прочнее, легче в изготовлении и могут быть получены из более широкого класса веществ.

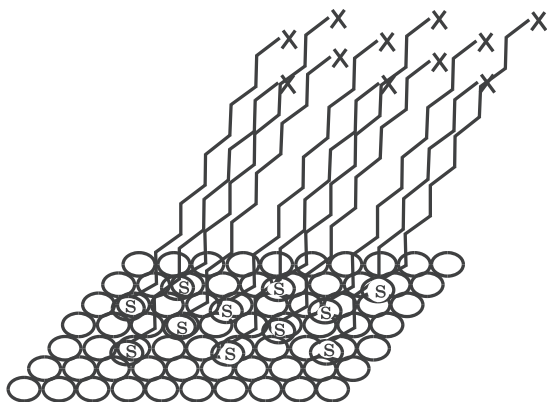
Самособранные монослои и мультислои приготавливали на различных металлических и неорганических подложках, например, на Ag, Au, Cu, Ge, Pt, Si, GaAs,  $\text{SiO}_2$  и других материалах. Это было сделано при помощи связующих молекул или лигандов, таких как алкантиолы  $\text{RSH}$ , сульфиды  $\text{RSR}'$ , дисульфиды  $\text{RSSR}'$ , кислоты  $\text{RCOOH}$  и силоксаны  $\text{RSiR}_3$ , где символы R и R' обозначают органические молекулярные группы, присоединяющиеся, например, к радикалу тиола  $-\text{SH}$  или кислотному радикалу  $-\text{COOH}$ . Связывание с поперх-



**Рис. 3.8.** Шестиугольная плотноупакованная решетка десорбированных молекул  $n$ -алкантиолата (маленькие темные кружки), занимающих одну шестую триплетных положений на решетке плотноупакованных атомов золота (большие круги)

ностью для тиолов, сульфидов и дисульфидов осуществляется посредством атома серы, то есть на золотой подложке образуется объект  $RS-Au$ , а при связывании кислоты —  $RCO_2-(MO)_n$ , где  $MO$  обозначает ион подложки из оксида металла. Атом водорода при формировании связи покидает молекулу. Алкантиолы  $RSH$  — наиболее широко используемые лиганды из-за их большой растворимости, совместимости со многими органическими функциональными группами и подходящей скорости реакции. Они спонтанно адсорбируются на поверхности, а следовательно, применим термин самосборка.

Рассмотрим самосборку лиганда тиола  $X(CH_2)_nSH$ , где концевая группа  $X$  — метил ( $CH_3$ ). При создании золотой подложки, предназначенной для последующей самосборки на ней, применяют испарение золота с помощью электронного или высокотемпературного нагревательного элемента и последующее его осаждение в виде поликристаллического слоя толщиной от 5 до 300 нм на полированное основание, например на стеклянную пластинку, кремниевую пластину или лист слюды. Внешний атомный слой золота, несмотря на поликристаллическую структуру, образует локальные области с плоской гексагональной плотноупакованной решеткой, как показано на рис. 3.8 и 3.9. Различные свойства материалов, такие как проводимость, степень прозрачности, размер доменов, поверхностная шероховатость, зависят от толщины

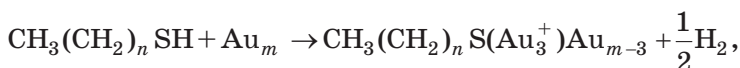


**Рис. 3.9.** Иллюстрация самосборки монослоя *n*-алкантиолата на золоте. Концевой атом серы находится в выемке между тремя плотноупакованными атомами золота, как показано на рис. 3.8. Концевые метиловые группы помечены значком X

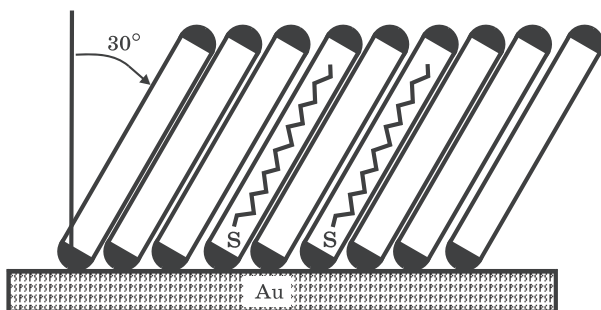
пленки. Адсорбционные позиции находятся в полых выемках между триплетами атомов золота на поверхности.

Количество таких мест равно количеству атомов золота на поверхности. Иногда для облегчения адгезии золота к подложке на последнюю напыляют очень тонкий слой Cr или Ti. Когда молекулы из жидкой (или паровой) фазы входят в контакт с подложкой, покрытой золотом, они спонтанно адсорбируются упорядоченным образом, то есть самособираются.

В процессе адсорбции происходит потеря водорода сульфгидрильной группы HS– каждой молекулой алкантиола  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ , приобретение отрицательного заряда и связывание с поверхностью в виде тиолата посредством внедрения его концевого атома серы в полость между триплетом атомов Au, как показано на рис. 3.9. Реакция на поверхности может быть записана в виде:



где  $\text{Au}_m$  — обозначает внешний слой золотой пленки, который содержит *m* атомов. Группа  $(\text{Au}_3^+)$  — положительно заряженная тройка атомов золота, которая образует полую выемку



**Рис. 3.10.** Схема молекул *n*-алкантиолата, адсорбированных на поверхности золота под углом  $30^\circ$  к нормали

в поверхности, на которой концевой ион серы ( $S^-$ ) образует связь с ионом золота  $Au_3^+$ . Рис. 3.9 дает схематическое представление результатов этого адсорбционного процесса. Связь сера–золото, которая удерживает алкантиол на месте, довольно сильная ( $\sim 44$  ккал/моль), что обеспечивает устойчивое прилипание. Присоединение к поверхности происходит на одной шестой части участков на (111) плотноупакованном слое, и эти участки заполняются регулярным образом, так что при этом формируется шестиугольный плотноупакованный слой с постоянной решетки равной  $3a_0$ , где  $a_0 = 0,4995$  нм — расстояние между атомами Au на поверхности.

Молекулы алкантиола  $RS-$ , связанные между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса с энергией  $\sim 1,75$  ккал/моль, располагаются под углом  $\sim 30^\circ$  к нормали поверхности золота, как показано на рис. 3.10. Алкильные цепи R тянутся на  $\sim 2,2$  нм и образуют слой ундекантиола  $CH_3(CH_2)_{10}S-$ . На конце алкильных цепей вместо метильной группы могут находиться разнообразные функциональные группы, такие как кислоты, спирты, амины, сложные эфиры, фторуглероды и нитрилы.

Для использования самособранных монослоев в коммерческих микроструктурах их можно расположить на структурированных подходящим образом участках поверхности или в необходимых областях, пользуясь шаблоном. Алкантиоловыми «чернилами» можно писать или рисовать узоры

на золотой поверхности. «Чернила», образующие монослой, можно наносить на поверхность с помощью процесса, называемого микроконтактной печатью, при которой для переноса изображения в качестве штампа используется эластомер — материал со свойствами, подобными каучуку. Эта технология применима для получения тонких радиационно-чувствительных слоев в наноразмерной литографии (см. разд. 7.6.7 «Перьевая нанолитография»). Сами монослои могут служить в качестве пассиваторов, защищая основную поверхность от коррозии. Алкантиолы могут помочь при подготовке коллоида, управляя размером и свойствами частиц, и это применение может быть очень полезным для повышения эффективности катализаторов.

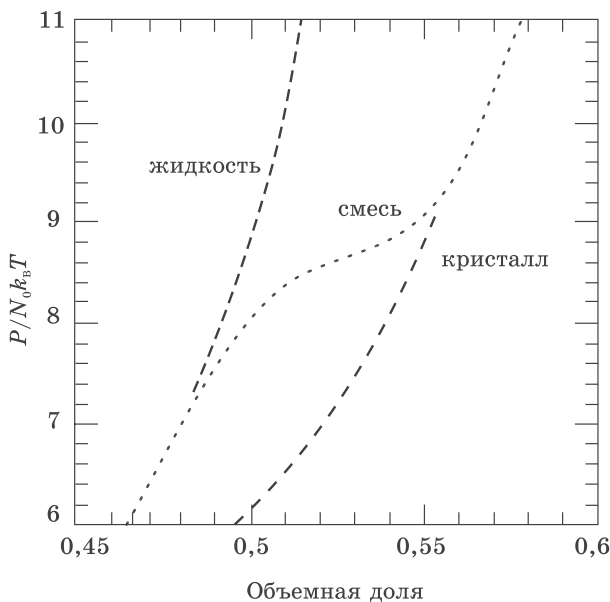
Периодические структуры из металлических наночастиц были также получены путем осаждения металла на подложку, покрытую упорядоченным адслоем инертных частиц размером от 50 нм до 30 мкм. В этом случае осаждение металла на подложку происходит через промежутки между инертными микрочастицами (см. разд. 7.7 «Литография наносферами»).

Однако ясно, что описанные процедуры пригодны не для широкого круга материалов; поэтому продолжался поиск новых, более универсальных методов получения упорядоченных структур из наночастиц.

### **3.3.2. Упорядоченные решетки наночастиц в коллоидных суспензиях**

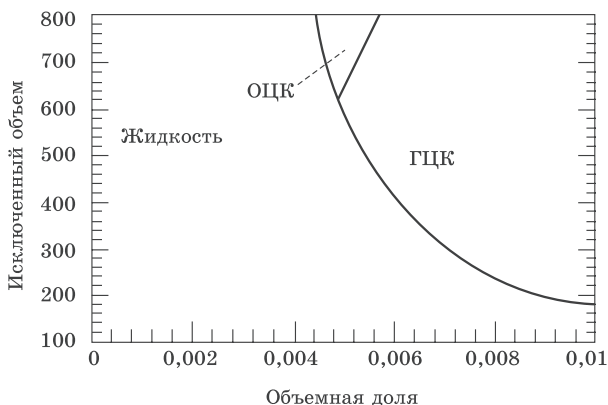
Коллоидная суспензия состоит из маленьких сферических частиц размером 10...100 нм, взвешенных в жидкости. Взаимодействие между частицами носит характер отталкивания жестких сфер, то есть центры частиц не могут приближаться друг к другу на расстояния, меньшие диаметра частиц. Однако возможно увеличение расстояния, на котором еще происходит отталкивание частиц, с целью препятствия их агрегированию. Этого можно добиться, сообщив частицам электростатический заряд.

Другой способ состоит в прикреплении к наночастицам молекул растворимого полимера. Когда частицы, покрытые



**Рис. 3.11.** Уравнения состояний (штриховые линии) как функции доли 720 нм сфер полистирола в растворе соли с концентрацией 3 ммоль/литр. Постоянная  $N_0$  — число Авогадро

полимером, приближаются друг к другу, между частицами возникает отталкивание. И в случае зарядов, и в случае полимерных покрытий отталкивание действует на расстояниях, сравнимых с размерами частиц. Это называется мягким отталкиванием. Если частицы занимают более 50% объема материала, их пространственное расположение упорядочивается в решетку. Структура таких решеток обычно ГПУ, ГЦК или ОЦК. На рис. 3.11 показаны результаты рентгеновского измерения плотности в 3 ммоль/литр растворе соли, содержащем 720 нм сферы полистирола. Прерывистые линии соответствуют уравнению состояния материала. Давление  $P$  нормализовано на тепловую энергию  $k_B T$ , а по оси абсцисс отложена доля частиц в жидкости. С ее ростом наблюдается постепенный фазовый переход от неупорядоченного расположения частиц в жидкости к образованию ими решетки.



**Рис. 3.12.** Фазовая диаграмма суспензии мягких сферических частиц, на которой отмечены области существования объемноцентрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) фаз. По вертикальной оси отложен объем, недоступный частице из-за наличия других частиц. Исключаемый объем масштабирован на куб дебаевского радиуса экранирования, характеризующего расстояние взаимодействия

Между ними находится смешанная область, в которой присутствуют и жидкая, и кристаллическая фазы. Такой процесс называется переходом Кирквуда–Алдера, им можно управлять посредством изменения концентрации частиц или их заряда. При высоких концентрациях или в случае короткодействующего отталкивания возникает структура ГЦК решетки. Увеличение расстояния отталкивания или понижение концентрации приводит к образованию ОЦК решетки с несколько меньшей плотностью упаковки. На рис. 3.12 показана фазовая диаграмма системы мягких сферических частиц. Исключаемый объем — это объем, недоступный данной частице из-за присутствия других частиц. Варьируя долю объема, занимаемого твердой фракцией, можно вызвать структурный фазовый переход между гранецентрированной и объемноцентрированной решетками. Можно изменить условия таким образом, чтобы между частицами возник потенциал притяжения. В случае заряженных частиц в водном растворе этого можно добиться добавлением в раствор электролита. В таком случае происходит скачкообразная агрегация.



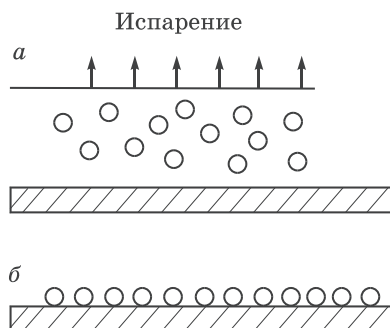
### 3.3.3. Самоорганизованные коллоидные структуры

Наибольший интерес представляют упорядоченные структуры из наночастиц на подложках. В последнее время значительное развитие получил метод формирования упорядоченных наноструктур (коллоидных кристаллов) непосредственно из наночастиц, сформированных в коллоидных растворах, с последующим переносом коллоидного раствора на подложку с образованием пленки и испарением из пленки растворителя. Привлекательность этого метода заключается в том, что он дает возможность в широких пределах варьировать размеры частиц, структура которых достаточно надежно контролируется современными методами. Кроме того, метод позволяет менять по желанию лигандную или адсорбционную оболочку и тем самым электронные свойства частиц. Наконец, успешное применение этого метода практически не зависит от природы частиц.

Причины, вызывающие образование самоорганизованных структур ПАВ, в значительной степени зависят от природы жидкой фазы или природы твердой подложки (при рассмотрении процессов адсорбции ПАВ из растворов на твердой поверхности). В водных растворах ПАВ процессы самоорганизации обусловлены общим возрастанием энтропии системы  $dS > 0$ , которое складывается из изменения энтропии дисперсной фазы  $dS_d$  и изменения энтропии дисперсионной среды  $dS_m$ . В этом случае локальное уменьшение энтропии молекул ПАВ в процессах адсорбции на поверхности раздела водный раствор–воздух и мицеллообразования перекрывается возрастанием энтропии молекул воды, так что общее изменение энтропии системы  $dS > 0$ .

Действительно, близкие к насыщению слои ПАВ на поверхностях раздела вода–воздух, вода–масло, полярная твердая поверхность–раствор ПАВ могут иметь весьма высокую степень упорядочения, при которой все молекулы (ионы) ПАВ ориентированы перпендикулярно к поверхности раздела фаз таким образом, что полярные группы ПАВ контактируют с полярной фазой.

Таким образом, важнейшая черта эволюционных процессов в коллоидных системах состоит в том, что они часто при-



**Рис. 3.13.** Схема получения упорядоченных структур из наночастиц методом испарения растворителя: *а* — система до испарения, *б* — после испарения

водят к возникновению упорядоченных структур различного масштаба (нано-, мезо-, микро- и макроструктуры). Эти структуры могут быть двумерными, одномерными и нульмерными, а их размер может меняться от нескольких нанометров до сотен нанометров. Такие структуры достаточно широко распространены. Они представляют значительный прикладной и научный интерес.

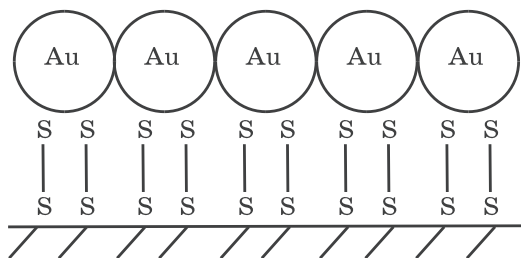
Метод получения коллоидных кристаллов был впервые реализован для наночастиц CdS. Использовали процедуру испарения растворителя из пленки коллоидной дисперсии. В процессе испарения происходила гомогенная, либо гетерогенная (на подложке) нуклеация коллоидных кристаллов. Используя этот метод, можно формировать как трехмерные, так и двумерные коллоидные кристаллы. Схема процесса осаждения упорядоченных наноструктур представлена на рис. 3.13. Полученные структуры исследовали методами электронной микроскопии, показавшей наличие упорядоченности нанокристаллов в масштабах порядка 50 мкм.

В последующем описанный метод использовали для получения упорядоченных структур из наночастиц металлов. Первоначально опыты проводили с наночастицами золота, поскольку в этом случае они имели один и тот же состав, а лигандная оболочка из алкантиолов была достаточно стабильной для обеспечения высокой устойчивости коллоидной дис-

персии и коллоидного кристалла. Кроме того, наночастицы золота, покрытые адслоем алкантиолов, позволяют, как уже отмечалось, легко менять растворители, осаждать и снова диспергировать наночастицы, а также проводить обменные реакции с лигандной оболочкой.

При получении коллоидных кристаллов методом испарения растворителя важную роль играют монодисперсность частиц, их форма и природа стабилизирующей оболочки. Была исследована самоорганизация наночастиц золота, серебра и платины. Наночастицы первоначально получали в водной среде и лишь затем переносили в органические растворители, содержащие тиолаты, что позволило в широких пределах варьировать размеры и форму частиц. Как оказалось, способность к самоорганизации проявляют все исследованные системы. Исследовано также влияние стабилизатора на получение коллоидных кристаллов. Эксперименты проводили с наночастицами золота, синтезированными в обратных мицеллах с использованием стабилизаторов различной природы, содержащих тиол-, amino- и сульфидные группы. Было найдено, что легче всего процесс формирования коллоидных кристаллов идет при наличии лигандов с тиолатными группами. При этом наиболее эффективным оказалось использование додекантиола; в случае его применения происходит спонтанное формирование коллоидных кристаллов и наблюдается самопроизвольная сегрегация наночастиц по размерам.

Организованные в кристаллы наночастицы проявляют новые коллективные свойства, в частности, плазмонный пик для двумерных кристаллов сдвигается в сторону более низких энергий по сравнению с изолированными наночастицами. Эффект усиливается при формировании трехмерных коллоидных кристаллов, когда одновременно меняется и форма полосы поглощения. Такое изменение формы полосы связано с влиянием окружения частиц и с туннелированием электронов между ними. Последнее начинает заметно проявляться при расстояниях между частицами, близких к 2 нм, в то время как среднее расстояние между наночастицами, покрытыми, например, додекантиолом, составляет 1,8 нм.

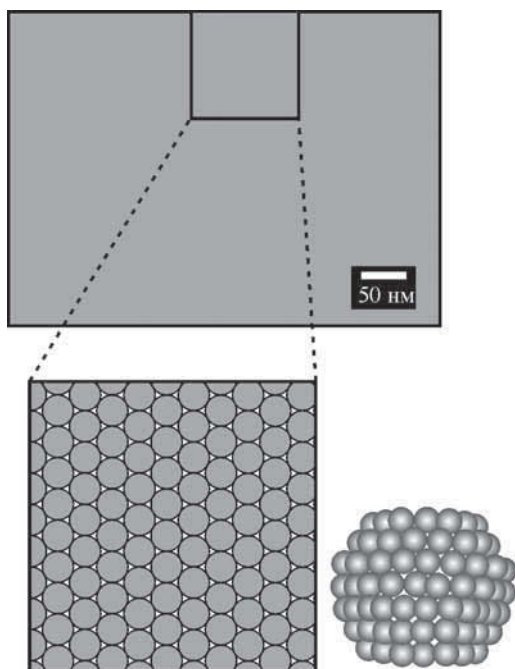


**Рис. 3.14.** Схема получения упорядоченных структур из наночастиц на самоорганизованных монослоях

Коллективные эффекты в самоорганизованных ансамблях наночастиц настолько сильны, что специальными приемами удастся получить структуры, проявляющие дихроизм. Можно даже управлять оптическими характеристиками упорядоченных слоев наночастиц. Исследования закономерности прохождения и отражения света от многослойных пленок из изолированных наночастиц золота показали, что при наложении потенциала менялись как коэффициент отражения, так и коэффициент пропускания; при этом оказалось, что наблюдаемые изменения оптических коэффициентов не удастся описать в рамках представлений об индивидуальном поведении наночастиц.

Для усиления эффекта самосборки наночастиц в кристалл на подложках используют специальные методы, состоящие, например, в подготовке подложки в том числе путем предварительного формирования на ней самоорганизованных монослоев (рис. 3.14), внешняя часть которых эффективно взаимодействует с частицами или их лигандной оболочкой, о чем говорилось чуть выше в подразделе «Самособранные монослой и мультислой».

Создание упорядоченных структур из наночастиц осуществляли также с применением пленок Ленгмюра–Блоджетт *методом электрофоретического осаждения* наночастиц. Наблюдалось также упорядочение наночастиц на расплавленной поверхности полимера, объемная фаза которого оставалась твердой.



**Рис. 3.15.** ПЭМ-изображение упорядоченного монослоя нанокристаллов золота

На рис. 3.15 показан еще один пример самоупорядоченной структуры — ПЭМ-изображение упорядоченного монослоя частиц золота диаметром 5 нм, нанесенного на подложку в виде тонкой углеродной мембраны. Такой упорядоченный монослой самопроизвольно возникает на водной поверхности и может быть перенесен (с сохранением структуры) на различные плоские твердые подложки.

Частицы золота (нанокристаллы) электрически и механически разделены друг от друга органическими молекулами, что не только обеспечивает структурное единство всего монослоя, но и создает регулируемый туннельный барьер для переноса электронов между частицами.

Закругленные объекты на снимке соответствуют «хорошо ограненным» кристаллам (их форма показана в нижней час-

ти рисунка справа) из атомов золота, которые образуют гексагональную решетку (внизу слева показан увеличенный участок решетки). Если бы технологи научились переносить не весь слой целиком, а лишь его отдельные фрагменты в форме узких полос, то это стало бы наилучшим решением важной задачи электрического соединения устройств сверхмалых размеров.

### **3.4. Получение гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов**

Композиты — это материалы, состоящие из органической фазы (полимера) и дисперсной минеральной фазы. Нанокомпозиты — класс композиционных материалов, характерной чертой которых является нанометровый размер их структурных элементов (частиц металлов и металлоидов, их оксидов, халькогенидов и т. п.). В литературе для обозначения этих материалов чаще всего используют термины «гибридные нанокомпозиты», «наногибриды», «наноструктурные композиты» и др.

Органическая фаза может захватывать металлосодержащие частицы в своеобразную «ловушку» — оксополимерную сетку или полимерное звено. В качестве неорганических соединений-предшественников (прекурсоров) используют оксиды кремния, алюминия, титана, циркония, ванадия, молибдена, стекла, глины, слоистые силикаты и цеолиты, фосфаты и халькогениды металлов, оксихлорид железа, графит. Особый интерес представляют цеолиты (молекулярные сита), методы регулирования размеров пор которых хорошо известны. В качестве полимерной составляющей часто применяют элементоорганические, обычно кремнийорганические полимеры.

Гибридные нанокомпозиты, как правило, проявляют синергизм свойств исходных компонентов, они отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обеспечивают оптимальный теплоперенос. Эти материалы обладают хорошими термохимическими, реологическими, электрическими и оптическими свойствами. Их используют в качестве хроматографических носителей, мембранных

материалов, оптических и магнитных материалов, компонентов полимерных композиций, носителей и катализаторов различных реакций.

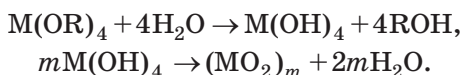
Существует множество способов получения нанокompозитных материалов, некоторыми из которых являются испарение металла с нанесением его атомов на полимерные матрицы, полимеризация в плазме, вакуумное испарение металлов, термическое разложение прекурсоров в присутствии полимеров, восстановление ионов металлов различными методами, включая электрохимические, и т. п. Однако при получении гибридных нанокompозитов этими способами бывает трудно достичь равномерного распределения ингредиентов, что приводит к неоднородности свойств материала. Наиболее распространены три основных метода получения нанокompозитных материалов: 1) золь-гель метод; 2) интеркаляция полимеров и наночастиц в слоистые структуры; 3) сочетание процессов полимеризации и формирования наноразмерных частиц (НРЧ), обеспечивающее гомогенное диспергирование неорганического компонента в полимерной матрице.

В последнее десятилетие этим методам, особенно первому и второму, уделяется пристальное внимание. Активно изучаются свойства и методы синтеза металлополимерных пленок Ленгмюра–Блоджетт. С помощью этих методов удобно получать нанокompозиты, содержащие не только синтетические, но и природные, в том числе биологически активные макромолекулы.

### **3.4.1. Получение гибридных нанокompозитов золь-гель методом**

С экологической точки зрения оптимальными являются бессточные способы получения композиционных материалов, в частности, золь-гель метод (*sol-gel или spin-on-glass process*) (напомним, что золи и гели — это соответственно жидкие и студнеобразные коллоидные системы, а коллоидные системы — это дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами — суспензиями и эмульсиями). Золь-гель метод — удобный путь получения дисперсных материалов, он позво-

ляет исключить многочисленные стадии промывки, так как в качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта. Этот метод основан на реакциях полимеризации неорганических соединений и включает следующие стадии: 1) приготовление раствора (в качестве растворителей служит алкоголь (Alk) — спирты разной природы); 2) образование геля; 3) сушка; 4) термообработка. Обычно исходными веществами служат алкоксиды металлов с общей формулой  $M(OR)_n$  ( $M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$ , лантаниды и др.,  $R = Alk, Ar$ ), которые гидролизуются при добавлении воды; реакцию проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация (конденсация) приводит к формированию геля. Например, при  $n = 4$



Разумеется, реальный процесс намного сложнее и протекает по многомаршрутному механизму. При этом существенное значение имеют условия протекания: использование катализаторов, природа металла и алкоксигруппы.

Таким образом, золь-гель процесс включает гидролиз, полимеризацию (химически контролируемую конденсацию) геле-прекурсора, нуклеацию (образование зародышей) и рост частиц с их последующей агломерацией. В качестве прекурсоров чаще всего используют тетраметилоксисилан (ТМОС) или тетраэтоксисилан (ТЭОС), которые формируют силика-гелевую структуру («хозяин») вокруг допанта («гость») и тем самым создают как бы специфическую клетку-ловушку. Нуклеация протекает через образование полиядерного комплекса, концентрация которого увеличивается, пока не достигается некоторое пересыщение, определяемое его растворимостью. С этого момента начинается рост зародышей, а новые зародыши уже не образуются. На стадии образования геля (желатинизации) можно проводить пропитку гелей ионами различных металлов.

Образующиеся оксополимеры имеют структуру ультратонкой пористой сетки с размерами пор 1 ... 10 нм, подобную структуре цеолитов. Их удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) в зависи-



мости от условий синтеза составляет  $130 \dots 1260 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпная плотность равна  $0,05 \dots 0,10 \text{ г/см}^3$ . Условия сушки, во время которой происходит удаление летучих компонентов, определяют текстуру продукта. Образование структуры и текстуры продукта завершается на стадии термообработки.

### 3.4.2. Получение наногибридных материалов мультиметаллического типа золь-гель методом

Этим методом могут быть синтезированы нанокомпозиты на основе керамики гетерометаллического типа, например перовскита со структурой  $\text{ABO}_3$ . Такие материалы (в основном пленочные, эпитаксиально ориентированные) обладают специфическими ферро-, пьезо- и пирозлектрическими свойствами и широко применяются в электронике и оптоэлектронике. Перовскиты, например  $\text{PbTiO}_3$ , обычно получают, прокаливая при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  измельченную в вибромельнице смесь  $\text{PbO}$  и  $\text{TiO}_2$ . Однако  $\text{PbO}$  токсичен и присутствие его фазы в конечном продукте нежелательно. Золь-гель технология получения перовскита  $\text{PbTiO}_3$  свободна от этих недостатков. Смесь  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ,  $\text{Pb}(\text{AcO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , этиленгликоля и лимонной кислоты в соотношении  $1 : 1 : 40 : 10$  перемешивают при  $50^\circ\text{C}$ . Далее проводят полимеризацию полученных комплексов металлов при  $130^\circ\text{C}$  и пиролиз при  $300^\circ\text{C}$ . Образующийся порошкообразный прекурсор прокаливают на воздухе в течение 2 ч при  $400 \dots 600^\circ\text{C}$  и получают тонкие пленки  $\text{PbTiO}_3$ , сохраняющие свойства блочного материала.

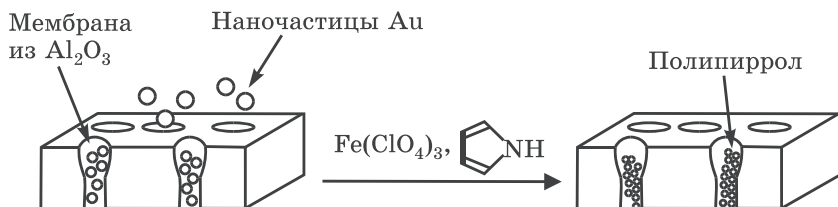
Важной областью применения наноструктурированных полиметаллических материалов может стать получение мультикомпонентных сталей типа М50 (сплав, включающий 4,0; 4,5; 1,0; 0,8 мас.% Cr, Mo, V, C соответственно, остальное — Fe), используемых главным образом в авиастроении для изготовления опорных подшипников, в газотурбинных двигателях и т. п. Обычно сталь М50 содержит значительное количество частиц углерода микронных размеров, которые инициируют образование усталостных трещин в материале подшипников. Ожидалось, что механические свойства

таких структурированных материалов можно улучшить, уменьшив размер зерен, осаждаемых в местах дефектов (залечивание микротрещин). В качестве полимерного ПАВ используют поливинилпирролидон (ПВП), прекурсорами для стали М50 служат  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cr}(\text{Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2$ ,  $\text{Mo}(\text{Et}_x\text{C}_6\text{H}_{6-x})_2$  ( $x = 0 \dots 4$ ) и  $\text{V}(\text{CO})_6$ . Процесс проводят в сухом декалине при ультразвуковой обработке. После удаления растворителя и газовой фазы образовавшиеся коллоидные частицы имеют средний диаметр 7 нм и представляют собой гомогенный сплав. Возможно, такой подход окажется полезным и для создания магнитных материалов, например, на основе полиметаллических НРЧ типа  $\text{LaSrCr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{6+\delta}$  и т. п.

В технике нет другой детали, работающей в таких сложных и ответственных условиях, как *лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей*. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, имеющие на 20% более высокие прочность и твердость, на 50% более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Натурные испытания показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает по меньшей мере половину требуемого повышения свойств.

### 3.4.3. Интеркаляция полимеров в пористые и слоистые наноструктуры

Интеркаляционные системы по архитектуре и свойствам пор делят на два типа. Для первого типа характерно наличие жестких пор с постоянным объемом, параллельная изоляция каналов решетки и взаимосвязь каналов сетки. Локализацию, концентрацию и пространственное распределение «гостей» определяют топология, химическая природа и реакционная способность внутренней поверхности пор «хозяина». Выбор «гостей» в такой системе ограничен минимальным размером сшитых каналов, что приводит к селективной интеркаляции в жестких пространственных матрицах. Для систем второго типа характерна низкая размерность решетки «хозяина», т. е. структура типа «слой» или «цепь». Это дела-



**Рис. 3.16.** Темплатный синтез одномерных наноструктур Au-полипиррола в мембране  $\text{Al}_2\text{O}_3$

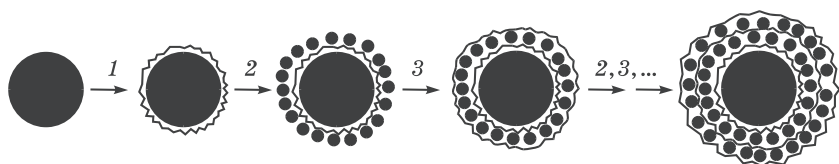
ет поры «гибкими», их размеры могут адаптироваться к размерам «гостя». В слоистых системах внутрислойное пространство составляет  $\sim 5$  нм; толщина слоя, например, в перовските меняется в пределах  $(0,5 \dots 2,2)$  нм. Особое место занимают решетки «хозяина», обладающие электронной проводимостью (полупроводники, металлы). При интеркаляции в них протекают окислительно-восстановительные реакции с переносом электрона (иона), в результате чего физические свойства матрицы «хозяина» существенно меняются.

Наиболее интересные приемы синтеза одномерных наноккомпозитов основаны на *интеркаляции в матрицу*. В поры фильтрационной мембраны  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (средний диаметр пор 20 нм) вводят водный, стабилизированный лимонной кислотой, коллоид Au (размер частиц 12 нм) и проводят в них *in situ* окислительную полимеризацию пиррола, добавляя раствор  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  в воде. После растворения мембраны в 0,5 М КОН получают суспензию одномерных коллоид-полипиррольных наноструктур (рис. 3.16).

Особого внимания заслуживают самособирающиеся наноккомпозиты в виде мультислоев  $(M/P)_n$  ( $M$  и  $P$  — наноразмерные противоположно заряженные слои неорганического компонента и полимера соответственно). Они обладают целым комплексом ценных свойств, которые позволяют использовать их, в частности, в оптической технике при изготовлении дисплеев. Предложены самые разнообразные способы их послойной сборки. Например, из анионного ММН (монтмориллонит — минерал со структурой типа слюды) и положительно заряженного ПДАМАХ (поли(диаллилметиламмонийхлорид-ко-акрилат))

рид)) можно сформировать нанокомпозиты на поверхности нанопластинок из стекла, кварца, золота и даже тефлона. Последовательное погружение пластинок в раствор компонента  $P$  и в суспензию  $M$  приводит к увеличению числа слоев  $n$ . Каждый такой акт сопровождается увеличением толщины слоя  $P$  на 1,6 нм и слоя  $M$  на 2,5 нм. Формирование мультислоев включает несколько стадий. На первой стадии происходит адсорбция  $P$  на поверхности субстрата, обусловленная электростатическими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. При этом структурная иерархия слоев  $M$  предоставляет неограниченные возможности использования их в качестве темплат для самых разнообразных молекул и кластеров, которые могут внедряться между разбухшими слоями или внутрь пластинок  $M$ , а также располагаться на их поверхности. На второй стадии компонент  $M$  прочно и необратимо (что подтверждено физико-химическими исследованиями) адсорбируется на противоположно заряженном полимерном электролите, образуя очень плотный плоскоориентированный слой. Нерегулярные  $M$ -слои не могут обеспечить полного покрытия интеркалированных  $P$ -слоев, за счет чего формируются перекрывающиеся стопки. Межфазные шероховатости, которые не зависят от природы субстрата, превышают толщину  $M/P$ -слоя. Контроль над процессом можно осуществлять, прилагая к системе в ходе самосборки внешнее напряжение. На практике реализованы самые различные варианты таких процессов. Например, на поверхность полистирольного латекса (водная дисперсия синтетического каучука) последовательно наносят электролит поли(диаллилметиламмонийхлорида) ПДАМАХ и наночастицы  $\text{SiO}_2$  (диаметр 25 нм). В результате адсорбции формируется трехкомпонентная полислоистая конструкция (рис. 3.17), в которой толщина одного, двух и четырех слоев  $\text{SiO}_2$  — полимер составляет соответственно 60, 120 и 240 нм. Метод самосборки мультислоев был использован и при получении нанокомпозитов никельфталоцианинтетрасульфат-ПДАМАХ, в которых слой  $M/P$  имеет среднюю толщину 1,05 нм.

Чаще всего для получения интеркалированных гибридных нанокомпозитов используют интеркаляцию макромолекул в слоистые природные структуры. Внедрение поли-



**Рис. 3.17.** Схема сборки полислоистого композита на основе латекса ПС,  $\text{SiO}_2$  и ПДАМАХ: 1 — адсорбция полиэлектролита, 2 — адсорбция  $\text{SiO}_2$ , 3 — адсорбция поликатиона

мерных молекул в слоистые решетки «хозяина» представляет интерес с разных точек зрения. Во-первых, появляется возможность создания органо-неорганических полислоистых композитов. Во-вторых, интересна сама интеркаляционная физико-химия и ее роль в приобретении системой электронной проводимости или улучшении физико-механических свойств. Примером интеркалированного гибридного нанокompозита могут служить слоистые соединения внедрения в графит (ССГ). Последний можно рассматривать как макромолекулу ароматического типа: число ароматических колец в ней  $\sim 100$ , период идентичности (расстояние между параллельными плоскостями) равен 0,335 нм. Так как связи между параллельными углеродными слоями в графите практически отсутствуют (энергия межслоевого взаимодействия составляет всего 16,8 Дж/моль), в него можно внедрять мономолекулярные слои различных веществ, в том числе ионы металлов, с образованием слоистых (ламинированных) соединений. Соединения внедрения в графит обычно получают взаимодействием графита с парами или с растворами металлов в сильно ионизируемых растворителях, с низкокипящими хлоридами или катионными комплексами металлов. В зависимости от количества углеродных слоев, разделяющих два ближайших слоя внедренного металла, такие соединения подразделяют на продукты 1-й, 2-й и последующих ступеней внедрения. Природа связи в таких ССГ зависит от природы металла. Так, в случае Fe, Co, Ni, Mn, Cu это — ван-дер-ваальсовы взаимодействия. В случае щелочных металлов такая связь образуется в результате передачи электронов от атомов металла в проводящую зону соседнего

слоя графита, т. е. вследствие электростатического взаимодействия положительных ионов металла со свободными электронами зоны проводимости графита.

Самостоятельное значение имеют также нанокомпозиты, структурным элементом («хозяином») которых является халькогенид металла. Нанокристаллы полупроводников на основе халькогенидов металлов, введенные в полимерные матрицы, проявляют люминесцентные свойства; в первую очередь это относится к нанокристаллам CdSe, CdS-Ag, ZnS или ZnS-CuS. Композиты на основе ZnS-CuS, содержащие кристаллы размером  $\sim 2$  нм в полимерной матрице, получали сополимеризацией акрилатов соответствующих металлов со стиролом и последующей обработкой раствора (образовавшегося сополимера) сероводородом в хлороформе. Такие композиты обладают хорошими фото- и электролюминесцентными свойствами.

Халькогениды металлов с более сложной слоистой структурой, например  $\text{PbNb}_2\text{S}_5$  или  $\text{SmNbS}_4$ , также могут быть расщеплены и подвергнуты интеркаливанию. В полярных растворителях одномерные фазы «хозяина» образуют коллоидные системы с  $\text{MMo}_3\text{Se}_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{In}$ ). Они содержат монодисперсные отрицательно заряженные конденсированные кластерные цепи  $(\text{MMo}_3\text{Se}_3^-)_n$  и представляют интерес для создания материалов с нанопроволочной морфологией. Для этого проводят блочную полимеризацию в присутствии сшивающего агента низкоконцентрированных ( $10^{-3} \dots 10^{-4}$  моль/л) растворов таких «жестких палочек» в сольватирующем мономере (виниленакарбонате). Система быстро затвердевает, полимерная матрица обеспечивает захват, ассоциацию и изоляцию неорганической фазы. Формирующийся нанокомпозит содержит индивидуальные изотропные нанопроволоки диаметром  $0,6 \dots 2$  нм и длиной  $5 \dots 10$  нм. При полимеризации более концентрированных растворов ( $10^{-2}$  моль/л) нанокомпозит формируется в виде ориентированных мультипроволок («нанокабелей») диаметром  $2 \dots 4$  нм и длиной  $\sim 500 \dots 1500$  нм. Каждый «нанокабель» содержит  $5 \dots 20$  «нанопроволок». Молекулярная масса неорганической цепочки — проволоки — оценивается как  $\sim 10^5$ , проводимость составляет

$10^2 \dots 10^3$  См/см, т. е. приблизительно равна проводимости пленки  $(\text{LiMo}_3\text{Se}_3)_n$ .

Интеркаляция полимеров в межслоевые пространства халькогенидов — это активно и плодотворно развивающаяся область технологии получения нанокомпозитов. К настоящему времени выявлены основные эффекты, сопутствующие процессам формирования таких материалов, изучены их структурная организация и основные свойства, что позволяет прогнозировать создание материалов нового типа.

#### **3.4.4. Металлополимерные пленки Ленгмюра–Блоджетт — самоорганизованные гибридные нанокомпозиты**

Перспективным материалом для создания нанокомпозитов являются также пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) с введенными в них металлосодержащими наночастицами. Развитые в последние годы методы синтеза самоорганизованных композитов «неорганический компонент — ПАВ» позволили получить новые двумерные композиционные материалы, размеры элементов которых, как правило, не превышают  $2 \dots 10$  нм.

Полимолекулярные ПЛБ используют для создания высокоориентированных ультратонких пленок со специальными свойствами, обусловленными их супрамолекулярной структурой. В такие самоорганизованные слои могут быть введены различные сенсорные группы или их прекурсоры, обладающие нелинейными оптическими свойствами (иногда вводят металлокомплексы, кластеры, НРЧ). Наконец, ПЛБ применяют для моделирования поверхностных и биологических процессов.

Хотя данное направление лишь начинает развиваться, уже разработана его методология. Применительно к ней изменена технология получения пленок Ленгмюра–Блоджетт. Гетерогенные полярные нанослои получают на поверхности субфазы (деионизованной воды) при постоянном заданном поверхностном давлении ( $\pi$ ), имеющем размерность мН/м. Его измеряют с помощью весов Вильгельми в специально сконструированных установках с двухсекционными ван-

нами, управляемыми микропроцессорными электронными блоками и ЭВМ, при постоянном автоматическом мониторинге технологического процесса. Последовательный перенос (методами вертикального лифта Ленгмюра–Блоджетт либо горизонтального лифта Ленгмюра–Шефера) таких слоев в жидкокристаллическом состоянии на твердую подложку позволяет создавать достаточно сложные молекулярные планарные структуры, обладающие различными свойствами. Металлочастицы в ПЛБ могут представлять собой «двумерный газ» (если их концентрация на поверхности невелика и они не взаимодействуют между собой). По мере его сжатия формируются трехмерные состояния: «газообразное» (расстояние между молекулами существенно превышает их размеры), «жидкое» (расстояния между молекулами сравнимы с их размерами), «жидко-кристаллические» (сохраняется подвижность молекулы в плоскости монослоя) и «твердое».

Различают два пути формирования НРЧ в таких пленках. Первый из них основан на сочетании принципов коллоидной химии и самоорганизации, а также роста монослоев. При этом формирование НРЧ (например, химическим или фотохимическим восстановлением водных растворов солей металлов) осуществляют в присутствии стабилизаторов и компонентов, формирующих ПЛБ.

Второй способ состоит в нанесении ПЛБ на поверхность стабилизированных НРЧ и внедрении таких НРЧ в полислои (с участием функциональных групп), включая слои неорганической природы. Например, ПЛБ на основе амфифильных комплексов  $Ru^{2+}$  была сформирована на монослое гекторита (гекторит — весьма распространенный минерал со структурой типа слюды). При этом образуются ламелярные пленки и полислои. Пленки Ленгмюра–Блоджетт с заданной организацией формируются либо непосредственно на поверхности коллоидных частиц, либо на поверхности воды; затем их переносят на подложку из НРЧ с использованием техники Ленгмюра–Блоджетт. По-видимому, способ переноса НРЧ на ПЛБ имеет целый ряд преимуществ по сравнению с химическим методом внедрения ионов металлов в ПЛБ с последующей сборкой кластеров: предотвращается деформация пленок, не нарушается упорядоченность ламелляр-



ной фазы, создается возможность использовать разнообразные НРЧ, в том числе би- и полиметаллические частицы за счет выбора соответствующих гидрозольных смесей.

Большинство исследований, однако, посвящено самоорганизованным гибридным нанокомпозитам на основе мономерных комплексов (в частности CdS), методам сборки из них НРЧ, изучению квантовых размерных эффектов, характерных для полупроводниковых наночастиц, и практическому применению таких нанокомпозитов. Показано, что дисперсия стабилизированных додецилбензолсульфоновой кислотой частиц CdS (2,65 ... 3,4 нм) в  $\text{CHCl}_3$  растекается по поверхности воды с образованием стабильных монослоев НРЧ. Анализ изотерм сжатия  $\pi$ -S показывает, что увеличение поверхностного давления ( $\pi$ ) приводит к переходу от «газообразного» состояния к формированию плотноупакованного монослоя частиц и, в конечном счете, к образованию полислоя. Полученные ПЛБ имеют  $S = 0,65 \dots 1,1 \text{ нм}^2/\text{частица}$  ( $S$  — площадь пленки, приходящаяся на одну частицу), что близко к соответствующим величинам для гексагонально упакованных твердых фаз (0,608 ... 0,887  $\text{нм}^2/\text{частица}$ ). Перенос таких монослоев на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт обеспечивает формирование полислоев размерно квантованных кластеров CdS, оптическая плотность которых линейно растет по мере увеличения числа перенесенных монослоев.

Металлосодержащие пленки Ленгмюра–Блоджетт, в том числе на основе НРЧ и кластеров, представляют значительный интерес для получения гибридных организованных нанокомпозитов.

### 3.4.5. Электропроводящие свойства гибридных нанокомпозитов

Проводящие свойства гибридные нанокомпозиты проявляют лишь при определенных соотношениях «неорганический компонент/полимер», когда в полимерной матрице по той или иной причине возникают токопроводящие каналы из металлосодержащих кластеров. Наибольшая проводимость достигается в тех случаях, когда композит превраща-

ется в сеть взаимосвязанных токопроводящих цепочек. Иными словами, существуют критические концентрации наполнителя (порог перколяции)  $\phi_{кр}$ , выше которых ( $\phi > \phi_{кр}$ ) наблюдается резкое возрастание электропроводности. Зная порог перколяции, можно прогнозировать минимальное необходимое наполнение электропроводящих композитов.

На проводимость металлополимерных нанокомпозитов существенно влияет степень дисперсности неорганического ингредиента. Различные нанокомпозиты характеризуются разной зависимостью проводимости от содержания металла. Порог перколяции композитов на основе слоистых полипиромеллитимидных пленок с внедренными в них частицами серебра достигается при содержании наполнителя  $> 9 \text{ мас. \%}$ . В то же время равномерное распределение в объеме пленки НРЧ серебра (10 ... 15 нм), полученных в ходе термоллиза преполимера — раствора ацетата серебра в полипиромеллитимидокислоте, — не приводит к появлению у композита проводящих свойств при том же содержании наполнителя. Диэлектрические показатели пленок сохраняются на высоком уровне ( $\sigma = 10^{-15} \dots 10^{-12} \text{ См/м}$ ), что во многом связано с наличием значительной доли диэлектрических полимерных прослоек между проводящими частицами наполнителя.

Для улучшения электрофизических и магнитных характеристик нанокомпозитов ферропластики часто формируют в магнитных полях. При этом происходит магнитная ориентация материала. Так, неодимовый феррит получают в полях напряженностью  $3 \cdot 10^{-4} \dots 3 \cdot 10^{-3} \text{ Тл}$  и затем подвергают механохимическому воздействию (прессование, обработка на наковальнях Бриджмена или сочетание этих двух способов). Это позволяет создавать матрицы, наполненные ориентированными цепочечными магнитными структурами, которые находят применение в технологиях получения лаков и пленок и представляют значительный интерес как элементы систем записи информации. Формирование покрытий в условиях отверждения в подвижном магнитном поле позволяет предотвратить оседание наночастиц, которые либо концентрируются ближе к поверхности пленки, либо распределяются равномерно по всему объему. Такие материалы применя-

ют в качестве носителей лекарственных форм, для магнитной записи информации, магнитосепарации, для приготовления композитов с магнитооптическими свойствами, а также магнитных жидкостей.

### **3.4.6. Оптические и полупроводниковые свойства гибридных нанокомпозитов**

Гибридным полимер-неорганическим нанокомпозитам свойственно уникальное сочетание оптических и полупроводниковых свойств, связанное с чувствительностью плазменных колебаний (частоты, интенсивности, формы и ширины полосы) не только к природе матрицы и морфологии нанокомпозита, но и к размерам наночастиц. При уменьшении линейных размеров частиц полупроводника до величин, сопоставимых с длиной волны электрона, существенно изменяется характер взаимодействия электронной и атомной подсистем, и это находит отражение в квантоворазмерных эффектах: нелинейно-оптические эффекты, удвоение частоты падающего излучения (генерация второй гармоники), «голубой сдвиг» экситонной полосы поглощения и др. Способность таких нанокомпозитов образовывать пленки и легкость их обработки позволяют изготавливать из них диспергирующие оптические элементы, полосовые светофильтры и другие качественные тонкопленочные покрытия (толщиной всего  $\sim 5 \dots 20$  нм), которые находят применение в оптоэлектронике.

Почти для всех материалов такого рода характерна нелинейность оптических свойств, проявляющаяся в значительном усилении локального электрического поля световой волны. Она количественно характеризуется восприимчивостью третьего порядка, нелинейными показателями преломления, нелинейным абсорбционным коэффициентом. Эти эффекты широко используют в спектроскопической практике. Особенно это относится к золь-гель стеклам на основе CdS и наногибридным нанокомпозитам на основе полимеров и  $\text{SiO}_2$  (или  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), пленкам Ленгмюра–Блоджетт и др. Если размеры полупроводниковых НРЧ в матрицах намного меньше длины волны возбуждающего поля ( $\ll \lambda/20$ ), нелинейные оптические свойства проявляются в том, что в нанокомпозитах

возникают «квантовые точки» (квантовоточечные полимеры). Существует связь между длиной волны возбуждаемого излучения и размерами наночастиц. Возможно применение нанокомпозитов такого типа в качестве активных слоев светоизлучающих диодов.

### 3.4.7. Основные области применения гибридных нанокомпозитов

Гибридные нанокомпозиты в первую очередь используют для получения пластичных материалов, обладающих полупроводниковыми и сверхпроводящими свойствами. В их число входят нанопроволоки на полимерной матрице, пленки со специальными свойствами, а также керамика различного назначения, включая мембраны, люминофоры, просветляющие и отражающие покрытия на оптических элементах, носители и катализаторы, усиливающие агенты для пластиков и резин, связующие адсорбенты для фармацевтической и косметической промышленности и др. На основе гибридных полимер-неорганических наноматериалов, полученных тем же методом и обладающих улучшенными термическими и механическими свойствами по сравнению с исходными полимерами, созданы оптические волноводы.

Наночастицы, например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , применяемые в качестве специфических наполнителей, позволяют улучшать свойства материалов притом, что их концентрация в матрице существенно ниже, чем при использовании обычных наполнителей. Так, при введении наполнителей в композиции механическим диспергированием на смесительном оборудовании (размер частиц  $\sim 1$  мкм) для достижения требуемого эффекта усиления необходимо, чтобы на 100 мас. % полиизопропилена приходилось до 40 ... 50 мас. % наполнителя, а такой же эффект достигается введением всего лишь 0,6 ... 0,8 мас. % наполнителя *in situ*. Высоконаполненные (до 75%) композиционные материалы на основе НРЧ высокотемпературного сверхпроводника  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $T_c = 125$  К) и полихлортрифторэтилена обладают улучшенными физико-механическими и теплофизическими характеристиками, устойчивостью к атмосферной

влаге. Такие материалы могут быть использованы для создания криоэлектронных приборов, левитирующих устройств, магнитных экранов.

Большое практическое значение наноразмерных коллоидных систем обусловило в последнее десятилетие существенный прогресс в их изучении. Современный уровень эксперимента позволил получать отдельные наночастицы заданного размера и исследовать их свойства. Успехи в синтезе и в изучении наночастиц дали возможность подтвердить теоретические модели, которые были созданы несколькими десятилетиями раньше, но не могли быть проверены, поскольку их разрабатывали для идеальных систем. Можно сказать, что высокий уровень, достигнутый в экспериментах по получению наночастиц, в настоящее время близок к пределу достижимого. Значительно усовершенствовались и методы изучения свойств наночастиц. Получена практически полная информация о строении наночастиц и динамике электронов в них. Все это позволило выйти на новый уровень понимания физико-химических процессов, протекающих в наноразмерных коллоидных системах.

### **3.5. Наноструктурированные материалы**

#### **3.5.1. Разупорядоченные твердотельные наноструктуры**

Объемные наноструктурированные (нанокристаллические) материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Их основными элементами являются наномасштабные структурные единицы или наночастицы. Особое строение и свойства малых атомных агрегаций представляют значительный научный и прикладной интерес, так как являясь составной частью твердого тела, они придают этому твердому телу новые свойства. Кроме

того, малые атомные агрегации (кластеры) являются промежуточным звеном между изолированными атомами и молекулами, с одной стороны, и массивным (объемным) твердым телом, с другой стороны. Переход от дискретного электронного энергетического спектра, свойственного отдельным атомам и молекулам, к зонному электронному энергетическому спектру, характерному для твердого тела, происходит через кластеры. Отличительной чертой кластеров является немонотонная зависимость свойств от количества атомов в кластере. Ясно, что минимальное число атомов в кластере равно двум. Верхней границе кластера соответствует такое число атомов, когда добавление еще одного атома уже не меняет свойства кластера, так как переход количественных изменений в качественные уже закончился.

В связи с этим интересен вопрос о том, как быстро нарастает и на каком этапе объединения атомов в кластеры завершается формирование того или иного свойства массивного наноструктурированного твердого тела. При изучении нанокристаллического состояния интересно ответить на вопрос, существует ли резкая, отчетливая граница между состоянием массивного вещества и нанокристаллическим состоянием, есть ли некоторый критический размер зерна или частицы, ниже которого появляются свойства, характерные для нанокристалла, а выше — для массивного (объемного) вещества? Иначе говоря, является ли с точки зрения термодинамики переход от массивного вещества к нанокристаллическому фазовым переходом первого рода? Ответ на этот вопрос важен для методически правильной постановки экспериментальных исследований наносостояния, для правильного понимания полученных результатов.

На первый взгляд переход к нанокристаллическому состоянию не является фазовым переходом, так как размерные эффекты на всех свойствах проявляются постепенно и постоянно нарастают по мере уменьшения размера изолированных наночастиц или размера зерен в компактных наноматериалах. Однако все без исключения экспериментальные исследования выполнены на материалах со значительной дисперсией размеров частиц или зерен и вполне естественно предположить, что дисперсия размеров размывает фазовый

переход, если таковой имеется. Доказательным мог бы быть эксперимент по выявлению размерного эффекта, проведенный на серии материалов одинакового химического, но разного гранулированного состава, причем каждый из этих материалов должен состоять из частиц или зерен только одного размера. Лишь в таком эксперименте можно полностью исключить влияние дисперсии размера частиц и определить, является ли размерная зависимость того или иного свойства непрерывной и гладкой или же она имеет скачки, изломы и другие особенности, характерные для фазовых переходов. Не вполне также ясно, как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границей раздела) и объемных (связанных с размерами частиц) эффектов в свойства наноструктурированных материалов.

Длительное время исследования в этом направлении проводились на изолированных кластерах, содержащих от двух атомов до нескольких сотен, на малых частицах с размером более 1 нм и на ультрадисперсных порошках. Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам массивных кристаллических веществ оставался не изученным, так как отсутствовало промежуточное звено — компактное твердое тело с зернами нанометрового размера. Лишь после 1985 года, когда были созданы методы получения компактных нанокристаллических веществ, началось интенсивное заполнение отмеченного пробела в знаниях о твердом теле.

Научный интерес к нанокристаллическому состоянию твердого тела в дисперсном или компактном виде связан прежде всего с ожиданием различных размерных эффектов в свойствах наночастиц и нанокристаллитов, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или характерная длина, фигурирующие в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса (например, длина свободного пробега электронов, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках, размер магнитного домена в ферромагнетиках и т. д.).

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципи-

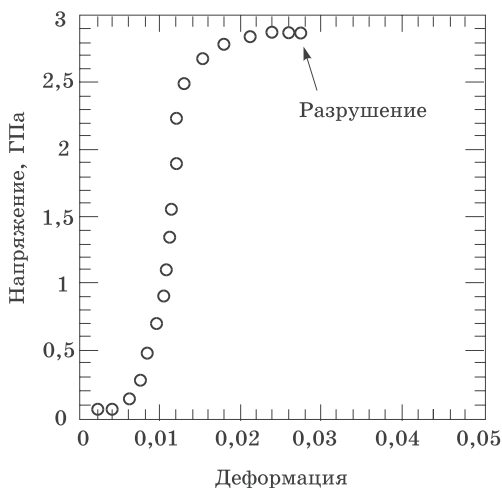
ального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Это — синтез нанофазных композиционных и керамических изделий с регулирующими размерами нанокластеров и их характеристик; синтез наноструктурных твердых сплавов для создания высококачественных режущих инструментов, обладающих повышенной износостойкостью и ударной вязкостью; синтез уникальных магнитомягких и магнитотвердых наноматериалов для запоминающих устройств, информационной техники и т. д.

В период 1982–1985 гг. немецкий профессор Г. Гляйтер предложил концепцию наноструктуры твердого тела и практически реализовал способ получения компактных материалов с зернами (кристаллитами) нанометрового размера. Начиная с этого времени компактные и дисперсные материалы, состоящие из нанометровых частиц, стали называть нанокристаллическими. Возникший большой интерес к наноматериалам был вызван, как уже отмечалось, возможностью значительного изменения их свойств при уменьшении размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины. Такие изменения появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм. Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов требует учета не только их состава и структуры, но и дисперсности.

### **3.5.2. Методы наноструктурирования с использованием компактирования**

Объемные сверхмелкозернистые материалы можно получать непосредственно из объемных крупнозернистых и аморфных материалов или же методами порошковой технологии. Рассмотрим некоторые способы изготовления разупорядоченных наноструктурированных твердых тел. Один из методов называется компактирование. В качестве примера такого процесса рассмотрим способ изготовления наноструктурированного сплава Cu-Fe. Смесь медного и железного





**Рис. 3.18.** Кривая нагружения объемного компактированного наноструктурированного сплава Fe-Cu, разрушение которого происходит при напряжении 2,8 ГПа

порошков с составом  $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_{15}$  перемалывается в шаровой мельнице в течение 15 часов при комнатной температуре, затем материал уплотняется в штампах из карбида вольфрама при давлении 1 ГПа в течение 24 часов. Эта прессовка далее обрабатывается горячим обжимом в течение 30 минут при температуре вблизи  $400^\circ\text{C}$  и давлении 870 МПа. Окончательная плотность составляет 99,2% от максимально возможной для материала без пор. Изучение этого материала показало, что он состоит в основном из частиц с размерами от 20 до 70 нм с максимумом в распределении вблизи 40 нм.

На рис. 3.18 приведена диаграмма нагружения этого материала. Его модуль Юнга, полученный из этого графика как наклон кривой в начальной линейной области, близок к значению для обычного железа. Отклонение от линейности кривой напряжение-удлинение показывает наличие области пластической деформации перед разрушением, в которой материал вытягивается.

Приведенные данные свидетельствуют, что разрушение происходит при 2,8 ГПа, что примерно в 5 раз превышает предел

прочности железа с обычным размером зерен 50 ... 150 мкм. Существенное изменение механических свойств разупорядоченных поликристаллов с наноразмерными зернами является одним из наиболее важных свойств таких материалов. Производство нанокристаллических металлов и сплавов может обеспечить существенное увеличение предела текучести и имеет множество полезных применений, например, таких как получение более прочных материалов для различных силовых конструкций.

Широкую известность и популярность приобрел метод Гляйтера. Метод заключается в следующем. Вещество, испаренное или распыленное из одного или нескольких источников, конденсируется в виде наночастиц в атмосфере разреженного инертного газа и с помощью конвекции переносится на поверхность вращающегося и охлаждаемого жидким азотом цилиндра; нанопорошок скребком удаляется с поверхности цилиндра, собирается в пресс-форму и последовательно компактируется сначала при низком, а затем при высоком *статическом давлении прессования*. Схема установки приведена на рис. 3.19.

Испарение и конденсация проводятся обычно в атмосфере разреженного гелия (He); при одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т. е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Частицы поверхностного конденсата, как правило, имеют огранку. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением ~1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование собранного нанокристаллического порошка.

На описанной выше установке получают пластинки диаметром 5 ... 15 мм и толщиной 0,2 ... 0,3 мм с плотностью, равной 70 ... 90% от теоретической плотности соответствующего материала. В частности, для нанокристаллических металлов плотность достигает до 97%, а для нанокерамики — 85%. Средний размер зерен, например компактного образца



**Рис. 3.19.** Схема аппаратуры для получения компактных нанокристаллических материалов методом испарения, конденсации и компактирования

нанокристаллического оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), полученного на такой установке, составляет 20 нм. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным уменьшением их уплотняемости при прессовании с использованием одинаковой величины давления.

Обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40 ... 60 нм при 1370 К в течение

ние 10 с позволяет достичь относительной плотности 72% при средней величине зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87% и средним размером зерна 130 нм. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 часов дало возможность получить компактный оксид циркония с относительной плотностью более 99% и средним размером зерна 85 нм. Заметим, что наиболее плотные материалы получаются спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких нанопорошков ( $D \sim 8 \dots 25$  нм) с минимальной дисперсией размеров зерен. Для сохранения малого размера нанокристаллитов в наноструктурах необходимы низкие температуры спекания и легирующие добавки, препятствующие росту кристаллов. Примером служат нанокристаллические твердые сплавы WC-Co, которые включают нанокластеры карбида вольфрама (50 нм), растворенные в матрице кобальта. Порошок из нанокластеров карбида вольфрама используется для изготовления высококачественных металлообрабатывающих инструментов, например сверл или микросверл для обработки печатных плат, где износ сверла представляет собой определенную проблему.

В целом следует отметить, что получение плотных прессовок является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Применение *динамических методов сжатия* нанопорошков позволяет преодолеть силы адгезионного сцепления частиц и при одинаковом давлении достичь большей плотности компактных образцов, чем в условиях статического прессования.

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективным оказался *магнитно-импульсный метод*. Этот метод представляет собой сухое интенсивное

прессование порошков. Он позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, он позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества.

В отличие от статических методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал ( $D \leq 0,3$  мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1 ... 10 мкс). При определенных условиях, подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего.

Магнитно-импульсный метод прессования используется для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками были получены изделия с плотностью более 95% от теоретической. Краткость разогрева нанопорошка позволяет уменьшить его рекристаллизацию при высокой температуре и сохранить малый размер частиц.

Перспективным и эффективным методом компактирования керамических нанопорошков без применения пластификаторов является сухое холодное *ультразвуковое прессование*. Воздействие на порошок мощного ультразвука в процессе прессования уменьшает трение между частицами и трение порошка о стенки пресс-формы, разрушает агломераты и крупные частицы, повышает поверхностную активность частиц порошка и равномерность их распределения по объему. Это приводит к повышению плотности спрессованного изделия, ускорению диффузионных процессов, к ограничению роста зерен при последующем спекании и к сохранению

наноструктуры. Например, в результате ультразвукового прессования нанопорошка  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного оксидом  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , и последующего спекания образцов на воздухе при температуре 1923 К удалось получить керамику с относительной плотностью около 90%. Средний размер частиц в исходном порошке был около 50 нм. Средний размер зерен в спеченной керамике зависит от мощности ультразвуковых колебаний при прессовании: увеличение мощности ультразвука от 0 до 2 кВт приводит к уменьшению среднего размера зерен от 440 до 200 нм.

Представляет интерес новый метод спекания керамических наноматериалов с помощью *сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения*. Этот метод основан на сверхвысокочастотном нагреве спекаемого образца. Нагрев осуществляется излучением волн миллиметрового диапазона (диапазон частот от 24 до 84 ГГц). Объемное поглощение сверхвысокочастотной энергии обуславливает одновременный равномерный нагрев всего образца, поскольку скорость нагрева не ограничена теплопроводностью, как в традиционных методах спекания. Это позволяет получать спеченную керамику с однородной микроструктурой.

Таким образом, имеется несколько методов компактирования нанокристаллических порошков, с помощью которых можно изготовить керамические заготовки с высокой относительной плотностью и однородностью. Последующее спекание таких керамических заготовок позволяет сохранить их высокую плотность и, к сожалению в меньшей степени, наноструктуру. Действительно, нанокристаллические материалы имеют весьма протяженные границы и обусловленный этим большой избыток свободной энергии, поэтому рекристаллизация в них протекает достаточно интенсивно и рост кристаллитов и зерен происходит даже при комнатной температуре. Поэтому роль спекания в получении наноструктурированных материалов очень велика. Для сохранения малого размера зерен необходимо уменьшать температуру спекания и сокращать продолжительность спекания, проводить спекание при высоком динамическом или статическом давлении.

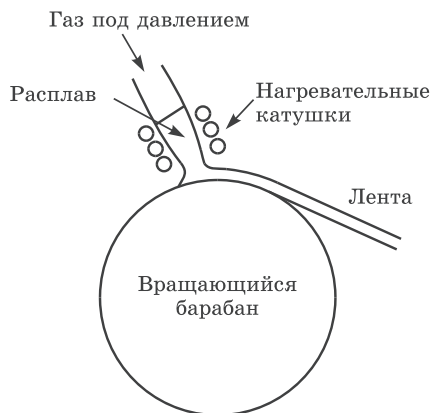
### 3.5.3. Другие методы наноструктурирования

Беспористые наноструктурированные материалы можно получить также кристаллизацией из аморфного состояния, но этот метод пригоден только для металлов и сплавов, которые можно закалить за счет быстрого перехода из расплава в твердое аморфное состояние.

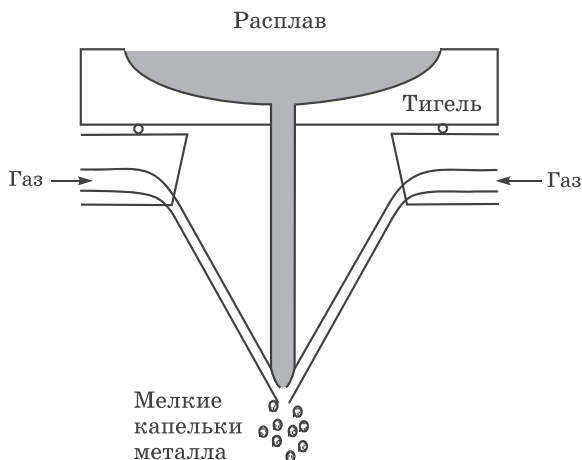
Следствием аморфной структуры являются высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила, исключительно высокая механическая прочность и большая твердость аморфных металлических сплавов. Нанокристаллическая структура в аморфном сплаве создается путем его кристаллизации.

Наиболее распространенным способом аморфизации металлических сплавов является *спинингование*, представляющее собой процесс получения тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью сверхбыстрого (скорость превышает  $10^6 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ ) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана. Этот метод хорошо отработан.

Схема установки для получения наноструктурированного материала путем *охлаждения расплава спинингованием* показана на рис. 3.20. Металл расплавляется с помощью радиочастотных нагревательных катушек и выливается через



**Рис. 3.20.** Схема установки для получения наноструктурированного материала охлаждением металла спинингованием



**Рис. 3.21.** Схема установки для получения капель металлических наночастиц газовой атомизацией

форсунку с образованием потока жидкости. Этот поток непрерывно набрызгивается на охлаждаемый изнутри металлический барабан, вращающийся в атмосфере инертного газа. В таком процессе образуются полосы или ленты толщиной от 10 до 100 мкм. На структуру материала влияют размер форсунки, расстояние от форсунки до барабана, давление расплава в форсунке и скорость вращения металлического барабана. Потребность в легких высокопрочных материалах привела к созданию таким способом сплавов, состоящих из 85 ... 94% алюминия и других металлов, например Y, Ni и Fe. Полученный сплав Al-Y-Ni-Fe, состоящий из (10 ... 30)-нанометровых частиц алюминия, встроенных в аморфную матрицу, может иметь напряжение на разрыв, превышающее 1,2 ГПа. Такое высокое значение объясняется наличием бездефектных наночастиц алюминия.

Другой способ получения наноструктурированных материалов, называемый *газовой атомизацией*, состоит в охлаждении расплава металла с помощью высокоскоростного потока инертного газа. Установка для его осуществления показана на рис. 3.21. При взаимодействии струи газа с металлом



кинетическая энергия газа передается расплаву и образуются тонкодисперсные капли. Этот метод можно использовать для крупномасштабного производства наноструктурированных порошков, из которых впоследствии методом горячего компактирования можно получить объемные образцы.

Наноструктурированные материалы можно получить и *гальваническим способом*. Например, лист наноструктурированной меди можно получить, помещая два электрода в электролит из медного купороса  $\text{CuSO}_4$  и прикладывая напряжение между электродами. Медь, выделяющаяся на отрицательном электроде из титана, образует наноструктурированный слой. Таким способом можно получить лист меди толщиной 2 мм со средним размером зерна 27 нм и пределом текучести 119 МПа.

### 3.5.4. Осаждение наноструктурированных слоев на подложку

Нанесение пленок и покрытий позволяет получать беспористые материалы толщиной не более нескольких микрометров. Пленки универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфное состояние. Это обеспечивает большие возможности для применения пленок в инструментальной промышленности и электронной технике. Например, покрытия из нитрида ( $\text{TiN}$ ) или карбонитрида ( $\text{TiC}_x\text{N}_y$ ) титана, несмотря на малую толщину, существенно повышают износостойкость и режущие свойства металлообрабатывающего инструмента, коррозионную стойкость металлов и сплавов.

Пленки и покрытия можно получить осаждением материала на подложку из паров, плазмы или коллоидного раствора. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности холодной или подогретой подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования. При осаждении из паров испаряемое вещество нагревается в вакууме до температуры испарения и его пары конденсируются на подложке. Если при

осаждении из паров металл испаряется в кислород- или азот-содержащей атмосфере, то на подложке конденсируются пары образовавшегося соединения (оксида, нитрида). Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Нагрев вещества можно проводить разными способами, в том числе и лазерным лучом. Например, пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10 ... 30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения на подложку с температурой 350 ... 700 К.

При *осаждении из плазмы* вещество специально не нагревается и бомбардируется низкоэнергетическими ионами из плазмы газового разряда. Распыленные атомы достигают подложки и конденсируются на ней. Качество осаждаемых слоев во многом зависит от режимов распыления: давления рабочего газа в вакуумной камере, напряжения и тока разряда, температуры подложки, расстояния между мишенью и подложкой, времени осаждения.

С помощью осаждения из плазмы можно получать не просто пленки нанометровой толщины, но пленки, имеющие наноструктуру. При осаждении из плазмы в основном применяют реактивные рабочие среды (смеси аргона с кислородом, аргона с азотом или углеводородами при давлении ~0,1 Па) и металлические катоды (мишени). Этим методом были получены тонкие гранулированные пленки Co-Al-O, обладающие очень большим магнетосопротивлением, несмотря на их большое электросопротивление. Это уникальное свойство отнесено к гранулированной металл-оксидной микроструктуре, содержащей металлические наночастицы, внедренные в матрицу из неметаллического изолирующего оксида. Гигантское магнетосопротивление возникает при наличии суперпарамагнетизма, поэтому размер магнитных частиц в пленке должен быть мал. Тонкие гранулированные пленки сплавов Co-Al-O, осажденные на стеклянную подложку, были получены методом реактивного распыления в атмосфере  $\text{Ar} + \text{O}_2$  с использованием мишени из сплава  $\text{Co}_{72}\text{Al}_{28}$ . Исследование показало, что гигантское магнето-

сопротивление в пленке появляется, когда частицы Со полностью окружены аморфным оксидом алюминия.

Разновидностью метода осаждения из плазмы является *магнетронное распыление*, которое характеризуется более интенсивным распылением мишени и позволяет снижать температуру подложки на 100 ... 200 К и более. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок.

Рассмотренные плазменные методы получения слоев работают на постоянном токе, и в качестве мишени в них можно использовать только хорошо проводящие материалы. При использовании диэлектрических мишеней под действием положительных ионов рабочего газа мишень заряжается и распыление прекращается. Для распыления диэлектрических мишеней используют переменный ток. При отрицательном потенциале на мишени положительно заряженные ионы рабочего газа бомбардируют мишень и распыляют ее, при этом на поверхности мишени эти ионы образуют положительный заряд, который препятствует процессу распыления. При положительном потенциале на мишени электроны, пришедшие из плазмы, нейтрализуют положительный заряд ионов. Таким образом, при отрицательной полуволне напряжения на мишени идет ее распыление и зарядение положительным зарядом, а при положительной полуволне — нейтрализация этого положительного заряда электронами, пришедшими из плазмы. Для того чтобы процесс распыления был эффективен, процесс проводят на высокой частоте. Разрешенными частотами для работы в промышленности являются частоты 13,56 МГц и 27,12 МГц.

Оксидные полупроводниковые пленки можно получить *осаждением* на подложку *из коллоидных растворов*. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом осаждения наночастиц оксидов были получены полупроводниковые пленки ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>.

Традиционными методами нанесения пленок являются химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD). Обычно кристаллиты в таких пленках имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофаз-

ных CVD-пленках удается получить и наноструктуры. Температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200 ... 1400 К, скорость осаждения — 0,03 ... 0,2 мкм/мин. Использование лазерного излучения позволяет снизить температуру осаждения до 600 ... 900 К, развивающуюся при осаждении из газовой фазы, что способствует образованию нанокристаллических пленок.

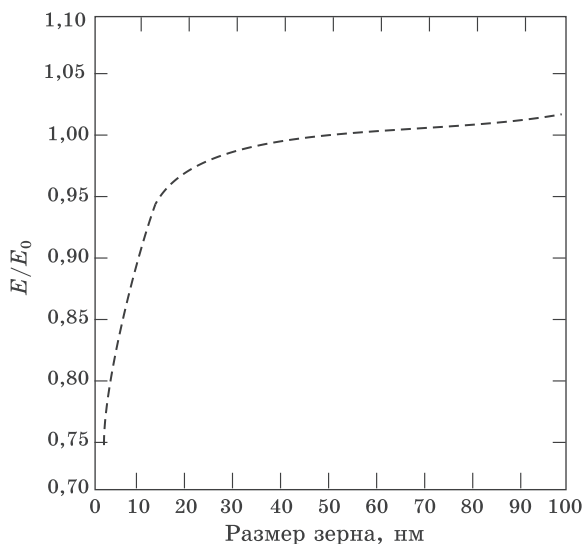
### 3.5.5. Причины разрушения и упрочнение поликристаллических материалов

Чтобы понять причины влияния нанозерен на объемную структуру и свойства материалов, рассмотрим механизм разрушения материалов с традиционным размером зерен. Хрупкие материалы ломаются до появления в них неупругой деформации. Разрушение происходит из-за образования трещин в материале.

Другим типом механического разрушения является переход от хрупкости к пластичности, при котором зависимость напряжений от деформации отклоняется от линейной, как видно из рис. 3.18. Переход к пластичности происходит из-за другого типа дефектов, называемых дислокациями. При пластической деформации некоторая часть решетки способна скользить относительно прилежащей к ней другой части решетки благодаря движению дислокаций по кристаллу.

Одним из методов увеличения напряжения, при котором происходит переход к пластичности, является создание помех скольжению дислокаций путем введения в решетку мельчайших частиц другого материала. Такой процесс используется для упрочнения сталей. С этой целью в сталь вводятся преципитатные частицы карбида железа, которые блокируют движение дислокаций.

Внутренний модуль упругости наноструктурированного материала, по сути, тот же, что и у объемного с микронными размерами зерен, однако только до тех пор, пока размеры наночастиц не становятся очень малыми, скажем, менее 5 нм. Известно, что модуль Юнга — это коэффициент пропорциональности между напряжениями и относительной деформацией. Чем меньше модуль Юнга, тем материал более эласти-



**Рис. 3.22.** Зависимость отношения модуля Юнга нанозернистого железа  $E$  к модулю Юнга железа с обычным размером зерен  $E_0$  от размера зерна

чен. На рис. 3.22 показана кривая зависимости модуля Юнга  $E$  для железа с наноразмерными зернами, нормированного на значение  $E_0$  для железа с обычными зернами, от размера нанозерна. Из этого рисунка видно, что при размере зерен менее 20 нм модуль Юнга начинает быстро падать.

Предел текучести  $\sigma_y$  традиционных материалов связан с размером зерна посредством уравнения Холла–Петча

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{0,5},$$

где  $\sigma_0$  — напряжение сил вязкого трения, тормозящих дислокацию,  $K$  — константа,  $d$  — размер зерна. Твердость также можно описать аналогичным уравнением. Предполагая, что это уравнение справедливо и в нанометровой области размеров зерен, при  $d = 50$  нм получим предел текучести 4,14 ГПа. Причина такого увеличения  $\sigma_y$  при уменьшении  $d$  состоит в том, что у материала с меньшими зернами больше границ, блокирующих движение дислокаций. Отклонение от поведения по закону Холла–Петча наблюдается при

$d < 20$  нм. Считается, что традиционная деформация по дислокационному механизму в материалах с размером зерна меньше 30 нм невозможна ввиду малой вероятности появления подвижных дислокаций. Исследования объемных наноматериалов с малыми размерами зерен средствами просвечивающей электронной микроскопии не выявляют никаких признаков наличия подвижных дислокаций в процессе деформации. Следовательно, пластичность в них обеспечивается другими, недислокационными механизмами.

### 3.5.6. Проблемы обработки наноматериалов

Важной проблемой при внедрении нанотехнологий в промышленность является сейчас не только получение новых материалов, но и развитие методов их обработки. Например, уменьшение размеров кристаллического зерна материала в 10 раз приводит к увеличению прочности материала в три раза, а при дальнейшем уменьшении зерен мы столкнемся с так называемым эффектом сверхпластичности и т. п. Исследование материалов с наноразмерными зёрнами потребует также изменения освещенности обрабатываемой поверхности при работе. Многие нанокристаллические вещества обладают особыми характеристиками (повышенной прочностью, легкостью, странной окраской и т. д.).

Особую роль нанозернистость играет в материалах для магнитной записи (где размер зерен часто определяет плотность записи), в специальных пленках, покрытиях, так называемых «биосовместимых» веществах и т. п. Обработка поверхности объектов с нанометровой точностью является очень непростой задачей, но именно такая обработка зачастую и обеспечивает требуемые функциональные характеристики (например, оптические). В частности, обработка играет важнейшую роль при создании многих описанных выше устройств и биодатчиков.

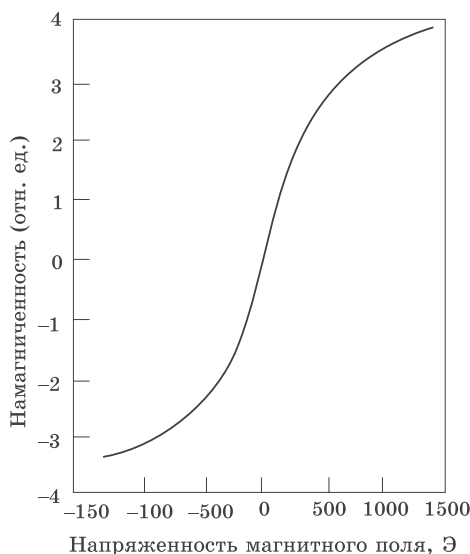
В настоящее время тщательно изучаются двумерные процессы образования и осаждения (или, наоборот, отделения) кристаллов из наночастиц и нанокластеров разного типа (металлы, керамика, стёкла и т. п.) и изучаются характеристики поведения образующихся поверхностей при низких тем-

пературах, в каталитических реакциях и т. п. Уже найдены целые классы материалов с перспективными оптическими и механическими свойствами (например, наностёкла). Обнаружено, что многослойные нанопокрывтия (толщиной в несколько нм) обладают очень высокой коррозионной стойкостью и твердостью, а многослойные нанопленки сложного вида имеют неожиданные магнитные свойства.

Образование структур из нанокристаллических зерен позволяет придавать материалам новые свойства, однако предварительно необходимо изучить механизмы структурирования самих наночастиц и нанокластеров. Сейчас можно твердо надеяться, что нанотехнологии позволят в будущем получать высокопрочные и коррозионностойкие материалы для магнитной записи с очень высокой плотностью.

### **3.5.7. Влияние наноструктурирования объемного материала на магнитные свойства**

Различные применения магнитных материалов требуют разных типов кривой намагничивания и ее характеристик. Материалы, используемые в трансформаторах и вращающихся электрических машинах, подвергаются воздействию быстро меняющегося магнитного поля, так что им приходится перемагничиваться много раз в секунду. Это приводит к потере эффективности и нагреву материала. Нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов. Величина потерь энергии в каждом цикле, выделяющейся в виде тепла, пропорциональна площади, ограничиваемой петлей гистерезиса. Для подобного использования необходимы материалы с малой или близкой к нулевой коэрцитивной силой, что уменьшает площадь петли. Такие материалы называют магнитомягкими. С другой стороны, постоянные магниты, используемые для создания сильных магнитных полей, должны обладать большой коэрцитивной силой, то есть широкой петлей гистерезиса. Такие материалы называют магнитожесткими. Для них также требуются большие значения насыщения намагниченности.

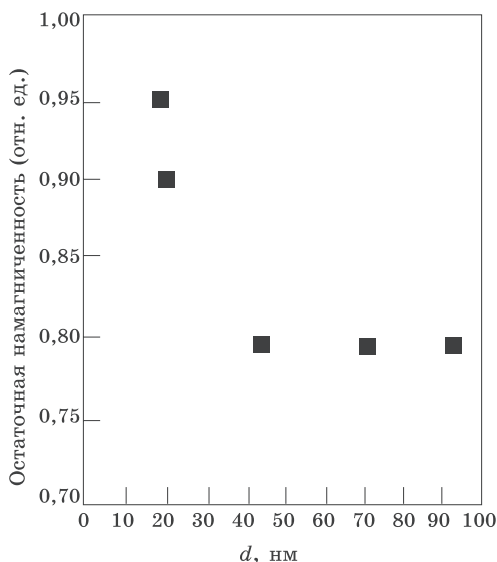


**Рис. 3.23.** Обратимая кривая намагничивания нанопорошка сплава Ni-Fe-Co, демонстрирующая отсутствие гистерезиса.  
1 эрстед =  $10^{-4}$  тесла

Наноструктурирование объемных магнитных материалов может применяться для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания. Ленты аморфного сплава с составом  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ , полученные методом быстрого охлаждения на холодном барабане и отожженные при температурах от 673 до 923 К в течение одного часа в атмосфере инертного газа, состоят из твердого раствора 10 нм наночастиц железа. Такой сплав достигает индукции насыщения 1,24 Тл, его остаточная индукция составляет 0,67 Тл, а коэрцитивная сила очень мала — 0,53 А/м. Гистерезис петли намагничивания наноразмерных порошков аморфных сплавов с составом  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_9\text{Co}_2$  и размером зерен 10...15 нм, полученных путем разложения растворов  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CoO})_3$  в углеводородном растворителе декалине ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) в атмосфере инертного газа, почти отсутствует.

На рис. 3.23 показана кривая намагничивания этого материала. Магнитные материалы, в каждом зерне которых су-



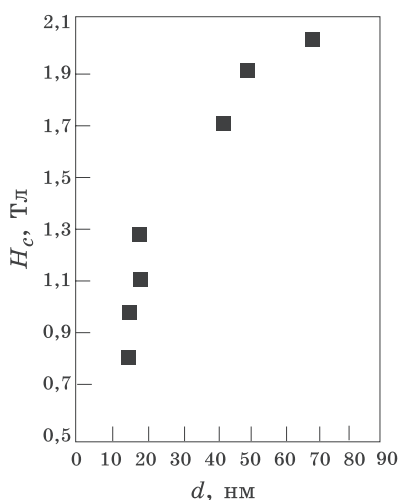


**Рис. 3.24.** Зависимость остаточной намагниченности  $M_r$  от размера  $d$  частиц, составляющих Nd-B-Fe постоянный магнит, отнесенной к значению  $M_s(90)$  для зерен размером 90 нм

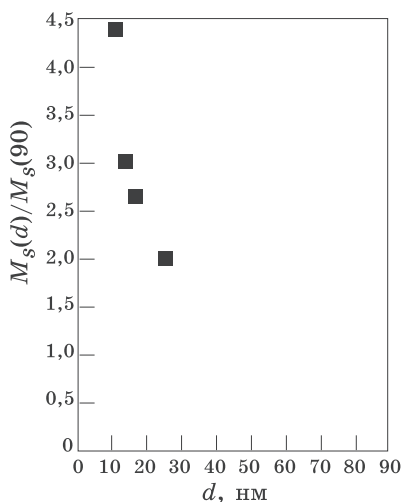
ществует только один домен, демонстрируют отсутствие гистерезиса и называются суперпарамагнетиками.

Самые сильные постоянные магниты изготавливают из неодима, железа и бора. Их остаточная индукция составляет до 1,3 Тл, а коэрцитивная сила —  $0,95 \cdot 10^6$  А/м. Исследовалось влияние размера наномасштабных зерен на свойства  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Результаты, приведенные на рис. 3.24, показывают, что для этого материала коэрцитивная сила существенно уменьшается при размере зерна менее 40 нм (см. также рис. 3.25), а остаточная намагниченность увеличивается.

Другой подход к изменению параметров кривой намагничивания этого материала состоит в создании наномасштабной смеси магнитотвердых частиц  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и магнитомягкой  $\alpha$ -фазы железа. Измерение влияния магнитомягких частиц железа, смешанных с магнитотвердым веществом, подтверждает, что остаточное поле таким путем можно уве-



**Рис. 3.25.** Зависимость коэрцитивного поля  $H_c$  от размера  $d$  частиц Nd-B-Fe постоянного магнита



**Рис. 3.26.** Зависимость намагниченности насыщения  $M_s$  цинкового феррита от размера частиц  $d$ , отнесенной к значению  $M_s(90)$  для зерен размером 90 нм

личить. Полагают, что это происходит вследствие обменного взаимодействия между твердыми и мягкими наночастицами, которое ориентирует векторы намагниченности частиц мягкой фазы в направлении намагниченности частиц твердой фазы.

Показано, что размер магнитных наночастиц также влияет и на величину  $M_s$ , при которой магнетик насыщается. На рис. 3.26 показано влияние размера частиц на поле насыщения цинкового феррита, откуда видно, что намагниченность насыщения существенно возрастает для зерен с размерами меньше 20 нм. Таким образом, уменьшая размер наночастиц зернистого магнитного материала, можно существенно улучшить качество производимых из них магнитов.

**Динамика наномагнитов.** Изучение магнитных материалов, преимущественно пленок из наноразмерных магнитных частиц, исходит из желания увеличить емкость магнитных накопителей информации, таких как жесткие диски

компьютеров. Основной механизм хранения информации включает в себя намагничивание в определенном направлении очень малой области магнитного носителя, называемой битом. Для достижения плотности хранения 10 Гбит ( $10^{10}$  бит) на квадратный дюйм отдельный бит должен занимать место длиной 70 нм и шириной 1 мкм. Толщина пленки должна составлять около 30 нм. Существующие магнитные устройства хранения информации, такие как жесткие диски, основаны на крошечных кристаллах сплава хрома и кобальта. Одна из сложностей, возникающих при размерах бита менее 120 нм, состоит в том, что вектор намагниченности может поменять направление под действием тепловых флуктуаций, по сути стирая память. Одно из решений этой проблемы состоит в использовании наноразмерных зерен с большими значениями намагниченности насыщения и, следовательно, с более сильным взаимодействием между зернами. Группа в IBM получила магнитные нанозерна FePt с намного большим значением намагниченности. Частицы FePt получались при нагреве раствора ацетилацетоната платины и карбонида железа с добавлением восстановителя. В качестве ПАВ использовалась олеиновая кислота, покрывающая частицы и препятствующая их агрегации. После распыления раствора на подложку растворитель испарялся, оставляя на ней пассивированные частицы. Получавшаяся после этой операции тонкая пленка затем в течение 30 минут выдерживалась при температуре 560 °С, что приводило к образованию твердого углеродного слоя, содержащего 3-х нанометровые частицы FePt. Такой размер магнитных наночастиц может привести к плотности записи в 150 Гбайт на квадратный дюйм, то есть примерно в 10 раз плотнее, чем в ныне существующих коммерчески доступных носителях.

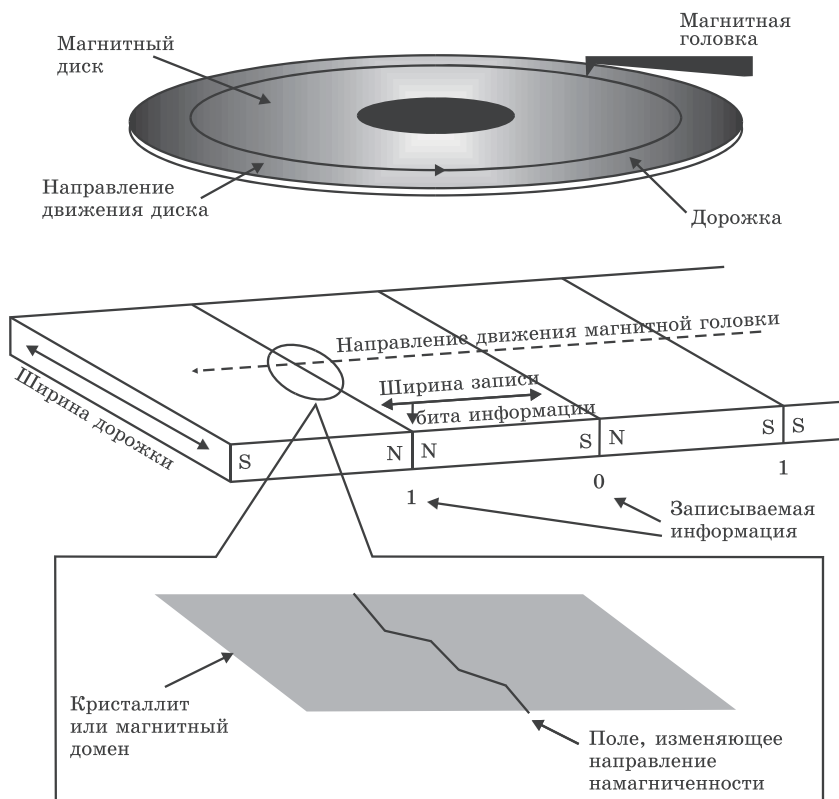
Когда размеры магнитных наночастиц становятся столь малыми, магнитные векторы атомов в присутствии внешнего магнитного поля ориентируются одинаково в пределах зерна, устраняя сложности, возникающие из-за наличия доменных стенок и соседствующих областей с разными направлениями намагниченности.

**Магнитные пленки.** Вот уже долгое время плотность записи информации на жестких дисках (*hard disk drive, HDD*) возрастает почти с постоянной скоростью 80 ... 100% в год, вследствие чего к настоящему времени она достигает уровня 100 Гбит/кв. дюйм, однако сейчас уже намечаются некоторые принципиальные ограничения такого непрерывного увеличения.

Дело в том, что на магнитной пленке запись одного бита информации связана с использованием, по крайней мере, одного магнитного домена, размеры и форма которого меняются в широких пределах. Поэтому магнитная дорожка записи информации, определяемая границами доменов, представляет собой ломаную (зигзагообразную) линию, что при воспроизведении записи является постоянным источником шумов. Повышение плотности записи требует, с одной стороны, уменьшения размера доменов на поверхности магнитной пленки, а с другой — создания более «гладких» или прямолинейных границ между магнитными доменами (кристаллитами среды). Однако простое уменьшение размеров магнитных доменов приведет лишь к усилению роли тепловых флуктуаций, в результате чего магнитная запись станет еще менее надежной для воспроизведения (можно подсчитать, что обеспечение высокой надежности записи информации требует, чтобы на поверхности магнитных дисков каждому биту соответствовали десять доменов магнитной структуры). Это ограничение можно преодолеть за счет использования новых сред для записи информации и создания информационных массивов записи из более мелких и более упорядоченных магнитных доменов, т. е. за счет новых методов структурирования записывающей среды (рис. 3.27).

Одним из путей решения этой задачи является создание запоминающих пленок с магнитными доменами одинаковых размеров и формы, что позволило бы, в принципе, создать запись, в которой одному биту информации будет соответствовать один магнитный домен.

В октябре 1999 года в исследовательском центре фирмы Hitachi и лаборатории Университета Тохоку сумели создать среду, в которой плотность магнитной записи достигает 300 Гбит/кв. дюйм. В обоих случаях такая плотность записи



**Рис. 3.27.** Запись и хранение информации

была достигнута за счет создания массивов (которые можно назвать решетками) из магнитных доменов-кристаллитов одинакового размера. При этом намагничивание (запись информации) каждого кристаллита осуществляется отдельно. Периодичность решетки составляет около 150 нм, диаметр каждого кристаллита равен 80 нм, а высота — 40 нм.

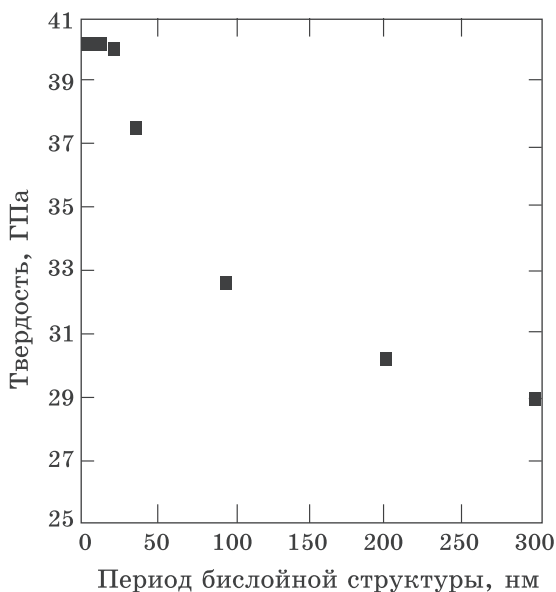
Описанные достижения имеют принципиальный характер и открывают путь к крупномасштабному производству дешевых средств магнитной записи с высокой плотностью, хотя задача в целом еще требует решения ряда технических проблем (разработка считывающей головки для воспроизве-

дения записи и т. д.). Если размер кристаллитов удастся снизить до 10 нм, то плотность записи может быть доведена до 1 Тбит/кв. дюйм.

### 3.5.8. Наноструктурированные многослойные материалы

Другой тип объемных наноструктур состоит из периодически расположенных слоев различных материалов нанометровой толщины, например, чередующихся слоев TiN и NbN. Такие слоистые материалы изготавливаются разнообразными газофазными методами, такими как осаждение напылением и химическое осаждение паров. Они также могут изготавливаться и гальваническим способом. Эти материалы имеют очень большие значения удельных площадей поверхностей раздела. Например, квадратный сантиметр многослойной пленки толщиной 1 мкм с толщиной слоев 2 нм имеет площадь поверхностей раздела  $1000 \text{ см}^2$ . Так как плотность материала составляет около  $6,5 \text{ г/см}^3$ , его удельная площадь поверхности равна  $154 \text{ м}^2/\text{г}$ , что сравнимо со значениями для типичных гетерогенных катализаторов. Области раздела оказывают сильное влияние на свойства таких материалов. Эти слоистые материалы имеют очень высокую твердость, зависящую от толщины слоев, и хорошую износостойкость.

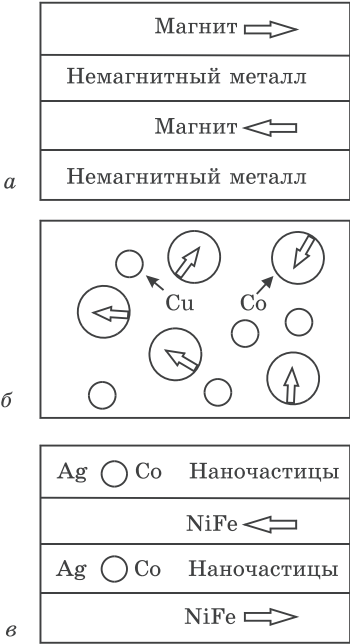
На рис. 3.28 показана зависимость твердости TiN/NbN многослойной наноструктуры от периода слоистости (т. е. суммарной толщины двух слоев), откуда видно, что при уменьшении толщины слоев до примерно 30 нм твердость существенно увеличивается, а далее стабилизируется и остается постоянной. Выяснилось, что твердость увеличивается за счет несовпадения кристаллических структур соседних слоев. И нитрид титана, и нитрид ниобия имеют один и тот же тип решетки, а именно — каменной соли, или NaCl-структуру, с параметрами решетки 0,4235 и 0,5151 нм соответственно, так что несоответствие решеток достаточно велико, как и твердость получающегося материала. Обнаружено, что более твердые материалы имеют большую разность модулей сдвига слоев. Интересно, что многослойные материалы,



**Рис. 3.28.** График зависимости твердости  $\text{TiN/NbN}$  многослойного материала от толщины слоев

чередующиеся слои которых имеют разную кристаллическую структуру, оказываются еще более твердыми. В этом случае дислокациям сложнее перемещаться между слоями, и они, по сути, локализуются в своих слоях, что и приводит к увеличению твердости.

**Наноструктурные материалы с эффектом ГМС.** Известно, что электрическое сопротивление некоторых материалов изменяется при наложении внешнего магнитного поля. Это — магниторезистивный эффект. В обычных металлах он объясняется тем, что электроны проводимости в магнитном поле должны двигаться по спиральным траекториям. Магнитосопротивление в металлах наблюдается только в очень сильных магнитных полях при низких температурах. Поэтому практических возможностей для использования этого эффекта было мало. В 1988 году сотрудники фирмы IBM (группа А. Ферта) обнаружили, что в структурах, искусственно созданных путем осаждения на подложку чередующихся



**Рис. 3.29.** Три структуры, в которых наблюдается гигантское магнитосопротивление: *a* — чередующиеся слои немагнитного материала с ферромагнитными слоями, намагниченными в противоположных направлениях (направление намагниченности указано стрелками); *б* — случайно ориентированные ферромагнитные наночастицы кобальта (большие кружки) в немагнитной медной матрице (маленькие кружки); *в* — смешанная система, состоящая из серебряных слоев с наночастицами кобальта и магнитных слоев из сплава NiFe с чередующимися направлениями намагниченности, указанными стрелками

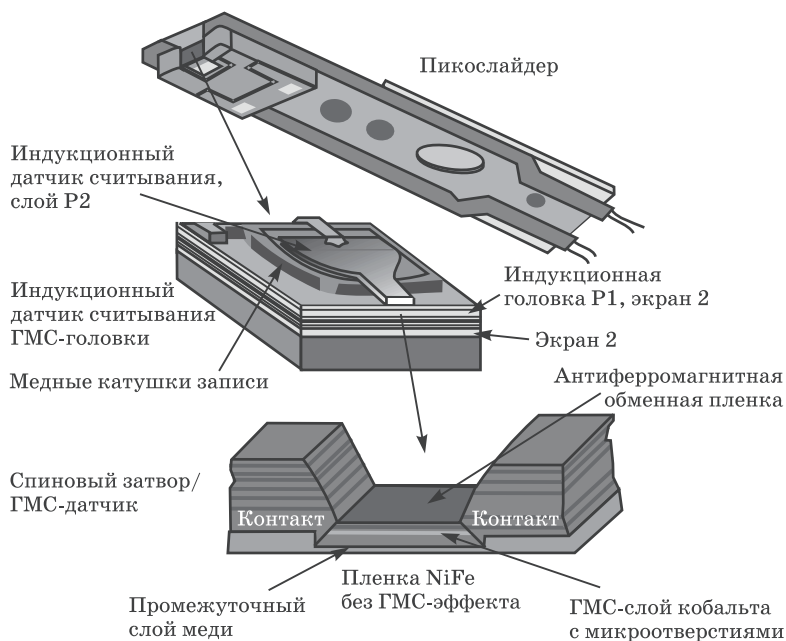
нанослоев ферромагнитного (железа) и неферромагнитного (хрома) металлов, наблюдается аналогичный, но более сильный эффект, названный гигантским магнитосопротивлением (ГМС), причем сопротивление структуры с ростом магнитного поля уменьшается. Схема такой слоистой структуры и чередующиеся направления вектора намагниченности ферромагнитных слоев показаны на рис. 3.29, *a*. Величина изменения сопротивления зависит от толщины слоев железа и достигает



максимума при толщине 7 нм. Эффект ГМС имеет наноразмерную природу. Позднее были обнаружены и другие многослойные комбинации металлов, обладающие аналогичным эффектом, среди которых есть сильные ферромагнетики (например, Fe, Co, NiFe), слабые ферромагнетики и немагнитные вещества (Cr, Cu, Ag). Эффект возникает из-за зависимости рассеяния электронов от направления их спина по отношению к вектору намагниченности. В отсутствие внешнего поля спины в чередующихся слоях ориентируются по-разному (благодаря антиферромагнитному связыванию). Приложение постоянного магнитного поля вдоль слоев ориентирует векторы намагниченности во всех слоях в одном направлении. Электроны проводимости, спин которых направлен в сторону, противоположную направлению намагниченности, рассеиваются на границах металл–ферромагнетик сильнее, чем те, спин которых совпадает с направлением намагниченности. Так как оба канала работают параллельно, канал с меньшим сопротивлением определяет полное сопротивление структуры. Позднее было обнаружено, что явление ГМС не связано только с наличием таких чередующихся «двумерно-модулированных» моноатомных слоев, а может быть связано с иной структурой материала. Например, материалы, состоящие из однодоменных ферромагнитных наночастиц со случайно ориентированным вектором намагниченности, находящихся в немагнитной матрице, также обладают гигантским магнитосопротивлением. На рис. 3.29, б показана схема такой системы, в которой ферромагнитные наночастицы кобальта со случайно ориентированным вектором намагниченности находятся в немагнитной медной матрице. При помещении такой системы в магнитное поле векторы намагниченности ферромагнитных наночастиц ориентируются по полю, что уменьшает электрическое сопротивление. Влияние магнитного поля на сопротивление увеличивается при увеличении напряженности поля и уменьшении размеров магнитных частиц.

Обнаружены материалы, имеющие большее значение магнитосопротивления, чем слоистые системы, и такое явление названо колоссальным магнитосопротивлением. Так, в материалах типа перовскита  $\text{LaMnO}_3$  марганец трехвалентен. Если  $\text{La}^{3+}$  частично заменить двухвалентными ионами, на-

## Структура ГМС-головки



**Рис. 3.30.** Считывающая ГМС-головка, выпускаемая фирмой IBM

пример, Ca, Ba, Sr, Pb или Cd, то для сохранения электронейтральности некоторые ионы марганца изменяют состояние с  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$ . В результате образуется система со смешанной валентностью  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , в которой присутствует значительное количество подвижных носителей заряда. Обнаружено, что такая система демонстрирует очень большое магнитосопротивление. Например, сопротивление системы  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$  в постоянном магнитном поле 6 Тл изменяется более, чем в 1000 раз.

Структуры с эффектом ГМС (называемые также спиновыми затворами) могут быть использованы в качестве высокочувствительных датчиков для регистрации очень слабых магнитных полей. ГМС-головка со спиновым затвором, показанная на рис. 3.30, содержит промежуточный слой меди (толщиной около 2 нм) и ГМС-слой кобальта с нанотверсти-

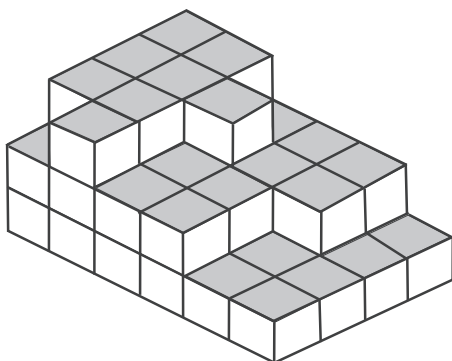
ями (толщиной около 2,5 нм). Указанные толщины слоев выдерживаются с атомной точностью.

Последние достижения в области разработок устройств с использованием эффекта ГМС связаны с созданием высокочувствительных датчиков для регистрации очень слабых магнитных полей, в которых используются наноструктуры, состоящие из чередующихся слоев наномасштабных магнитных и немагнитных материалов. Перенос поляризованных по спине электронов между магнитными слоями на расстояние в несколько нанометров позволяет таким структурам реагировать на ничтожно малое изменение магнитного поля, что открыло возможность их практического применения в считывающих головках дисководов магнитных дисков. Применение таких ГМС-структур может в корне изменить все промышленное производство устройств магнитной записи на жесткие диски. Коммерческое производство устройств такого типа уже началось.

## 4. Методы получения упорядоченных наноструктур

В связи с потребностью создания тонких слоев и многослойных структур с точно заданными геометрическими размерами, электрическими и оптическими свойствами, а также необходимостью создания структур с гетеропереходами, в которых граница между областями была бы свободна от примесей, дефектов и напряжений, связанных с различием параметров двух кристаллических решеток, были разработаны технологические методы, удовлетворяющие этим требованиям. Это прежде всего — молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и газофазная эпитаксия слоев из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) при пониженном давлении в реакторе (ГФЭ — метод химического осаждения, при котором рост слоя происходит в результате пиролиза или химической реакции на поверхности подложки между соединениями, находящимися в газовой фазе). Напомним, что эпитаксия — это ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки).

Если доставленный на поверхность пластины атом наращиваемого вещества, перемещаясь по поверхности, встретит центр кристаллизации, то он обусловит начало роста устойчивого эпитаксиального зародыша. Основными исходными центрами кристаллизации считаются всегда имеющиеся на поверхности моноатомные и многоатомные ступени и изломы на них, а также винтовые дислокации. По мере поступления на поверхность новых порций вещества начинается объединение атомов в двух- или трехмерные зародыши, размер которых постепенно увеличивается. Выстраиваясь, например, около атомной ступени, атомы достраивают моноатом-



**Рис. 4.1.** Атомные ступени

ный слой (рис. 4.1). Скорость роста эпитаксиального слоя определяется в основном скоростью доставки вещества слоя на поверхность пластины, скоростью образования и достройки устойчивых зародышей. Скорость доставки вещества определяется степенью пересыщения веществом слоя окружающего пластину пространства. Скорость образования и роста зародышей зависит (при определенном количестве доставленных частиц) от температуры подложки и от числа центров кристаллизации. С повышением температуры увеличивается скорость перемещения атомов по поверхности пластины, поэтому повышается вероятность «благоприятных встреч» с исходными центрами кристаллизации. Этим можно объяснить существование так называемой эпитаксиальной температуры, выше которой растут ориентированные эпитаксиальные слои, ниже — разориентированные поликристаллические.

#### **4.1. Эпитаксия металлоорганических соединений из газовой фазы**

Наиболее часто используемой разновидностью газофазной эпитаксии кремния является хлоридный метод. Для выращивания эпитаксиальных слоев соединений  $A^{III}B^V$ , в том числе арсенида галлия, из газовой фазы существуют три наи-

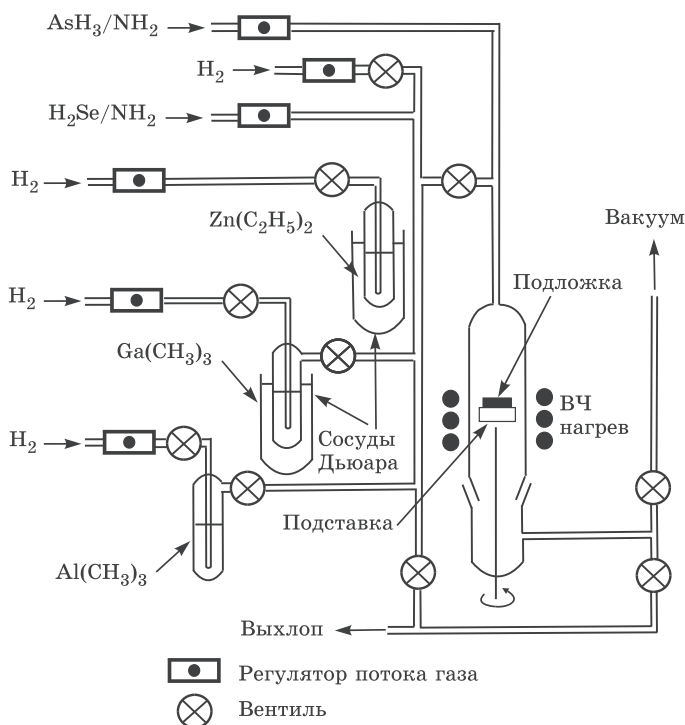
более широко распространенных метода. Первый связан с использованием галогенных соединений — хлоридный метод, второй — с использованием арсина ( $\text{AsH}_3$ ) и хлористого водорода ( $\text{HCl}$ ) — хлоридно-гидридный метод, третий — с использованием металлоорганических соединений (МОС), последний метод по сути является новой разновидностью эпитаксии из газовой фазы (ГФЭ МОС).

Однако с помощью хлоридного и хлоридно-гидридного методов нельзя выращивать соединения, содержащие Al, так как  $\text{AsCl}_3$  реагирует со стенками кварцевого реактора. Эти соединения выращивают с помощью *газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений*. Данная технология благодаря простоте, легкости управления и другим преимуществам потеснила хлоридную ГФЭ в системе  $\text{Ga-AsCl}_3\text{-H}_2$ . Этот метод успешно используется для выращивания гетероструктур  $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

В стандартном процессе ГФЭ МОС в качестве источника Ga используются металлоорганические соединения триметилгаллий  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  или триэтилгаллий  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а источником As служит арсин ( $\text{AsH}_3$ ). Если при обычной ГФЭ выращивание проводится в горячем реакторе, то в случае ГФЭ МОС достаточно нагревать только подложку. Степень пересыщения газовой фазы очень велика. Газофазная эпитаксия с использованием металлоорганических соединений идеально подходит для гетероэпитаксии.

Упрощенная схема установки для ГФЭ МОС приведена на рис. 4.2. Процедура выращивания включает приготовление подложки (очистка и травление), продувку системы водородом, разогрев подложки с помощью СВЧ-индуктора, непосредственно процесс осаждения и последующий отжиг.

Нелегированный арсенид галлия выращивается с помощью пиролизической реакции между триметилгаллием и арсином. Оба соединения переносятся к зоне реакции посредством несущего газа — водорода. Аналогичным образом транспортируется триметилалюминий  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , если требуется вырастить  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Управление давлениями различных реагентов осуществляется с помощью расходомеров газа. Подложка располагается в графитовой подставке, покрытой карбидом кремния, которая в процессе осаждения



**Рис. 4.2.** Схема установки для эпитаксиального выращивания (GaAl)As методом ГФЭ из МОС

вращается для улучшения однородности наращиваемого слоя. Обычно скорость роста равна  $\sim 0,1$  мкм/мин. Одной из трудностей метода ГФЭ МОС является загрязнение растущего слоя углеродом, источником которого является металлоорганическое соединение. Тем не менее качество получаемых слоев сравнимо с качеством, достигаемым при использовании других видов эпитаксиальной технологии. Основным преимуществом ГФЭ МОС является относительная простота и возможность выращивания твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Существует разновидность рассмотренного метода, существенно расширяющая его возможности, — ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе. Дело в том, что для создания приборов высокочастотной электроники и оптоэлектроники

все более широко используются структуры, в том числе и многослойные, содержащие субмикронные и нанометровые слои монокристаллического кремния, а также арсенида галлия и других соединений  $A^{III}B^V$ . Во многих случаях очень важно, чтобы толщины слоев были строго определенными; другими словами, необходимо, чтобы границы *подложка—слой* или *слой-слой* были резкими, а толщина переходного слоя, в котором происходит изменение состава или концентрации легирующей примеси, не превышала 10 нм. Однако обычная ГФЭ и ГФЭ МОС не могут обеспечить резких гетерограниц. Расплывание профиля легирования на гетерогранице обычно является результатом диффузии примеси в твердой фазе или «автолегирования», но чаще всего причина состоит в том, что для замены газовой смеси в реакторе требуется конечное время.

Снижение давления газовой смеси при выращивании соединений типа  $A^{III}B^V$  методом ГФЭ МОС позволяет эффективно управлять как градиентом концентрации примесей, так и градиентом изменения состава основных компонентов. Расплывание профиля изменения состава при низком давлении в реакторе можно ограничить либо путем полной остановки процесса роста на время установления потока новой газовой смеси, необходимой для выращивания следующего слоя, либо за счет увеличения скорости потока, что позволяет быстрее заменять газовую смесь. Последнее обстоятельство является важной характеристикой метода ГФЭ МОС с низким давлением.

Другая особенность метода ГФЭ МОС с пониженным давлением состоит в том, что по сравнению с обычными вариантами технологии ГФЭ и ГФЭ МОС процесс выращивания ведется при значительно больших скоростях газового потока. Увеличение скорости газового потока в принципе позволяет получать более однородные слои, однако при этом лучше понизить давление в реакторе, чем просто увеличивать скорость потока при атмосферном давлении. Действительно, в последнем случае увеличение потока массы холодного газа привело бы к охлаждению подложки, в то время как при пониженном давлении имеется возможность увеличить скорость движения газа, не меняя потока его массы и температу-



ры подложки. Это приводит к улучшению однородности растущих слоев.

Технология ГФЭ МОС с низким давлением в реакторе первоначально разрабатывалась для выращивания кремния и GaAs; затем этот метод стал применяться для выращивания InP, (GaAl)As, GaInAsP — материалов, используемых в микроэлектронике и оптоэлектронике. При выращивании GaAs, InP и (GaAl)As этим методом было обнаружено, что протекание паразитных реакций в газовой смеси из-за пониженного давления сильно ограничено. При этом значительно уменьшается влияние автолегирования, что позволяет получать более резкие профили изменения концентрации легирующих примесей на границах слой—слой и слой—подложка.

ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе, являясь по сравнению с молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) более простой и более производительной, в последнее время успешно с ней конкурирует. О возможностях технологии ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе в изготовлении сложных гетероструктур с резкими гетерограницами говорят созданные этим методом: 1) гетероструктуры GaAs/GaAlAs и полевые транзисторы на их основе с селективным легированием и высокой подвижностью электронов в двумерном электронном газе; 2) инжекционные лазеры на основе гетероструктур GaAl/GaAlAs с квантовыми ямами; 3) инжекционные лазеры, работающие на длине волны 1,3 мкм с очень низким пороговым током; 4) структуры (GaIn)As/InP с набором квантовых ям и др. Эти результаты говорят о том, что метод ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе наряду с методом МЛЭ позволяет получать очень резкие гетеропереходы. Однако следует отметить, что в гетероструктурах GaAs/GaAlAs полученная подвижность носителей была ниже, чем в таких же структурах, выращенных методом МЛЭ.

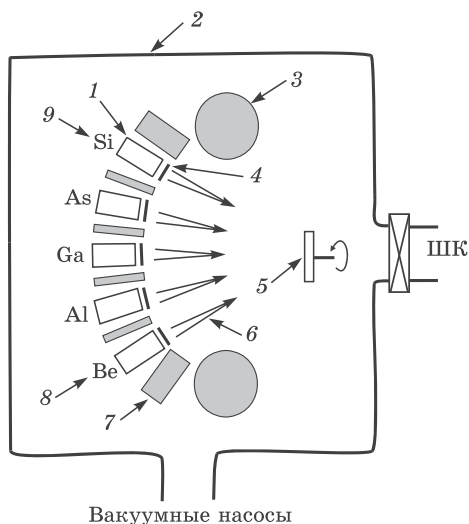
## 4.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) — это один из современных и перспективных технологических методов выращивания тонких монокристаллических слоев и полупроводниковых структур на их основе. Для осаждения эпитаксиаль-

ных слоев используется управляемое испарение из одного или одновременно из нескольких термических источников, создающих молекулярные пучки, в условиях сверхвысокого вакуума. Эпитаксия осуществляется на нагретой монокристаллической подложке при реакции между несколькими молекулярными пучками различной интенсивности и состава.

Сильные стороны процесса МЛЭ связаны в основном с характерной для него и до сих пор недостижимой другими методами высокой точностью задания концентрации легирующих примесей и толщины эпитаксиальных слоев, которая может составлять всего несколько нанометров. При этом обеспечивается и легко воспроизводится предельно высокое качество слоев с заданным химическим составом, в том числе исключительное совершенство структуры и однородность толщины эпитаксиального слоя. Метод МЛЭ обладает очень широкими возможностями: он позволяет использовать при выращивании различные способы маскирования, выращивать эпитаксиальные слои элементарных полупроводников, полупроводниковых соединений, металлов и диэлектриков, гетероструктуры с высоким качеством границ между слоями. При этом могут выращиваться гетеропереходы с сопряженными решетками и с постепенно изменяющимся периодом кристаллической решетки. Методом МЛЭ удастся осуществлять гетероэпитаксию разнородных материалов, выращивая, например, соединения  $A^{III}B^V$  на кремниевых или диэлектрических подложках, что чрезвычайно важно для монолитной интеграции в одном кристалле оптоэлектронных и интегрально-оптических систем на арсениде галлия с вычислительными модулями или другими системами обработки информации на кремнии.

Кроме того, метод позволяет размещать в оборудовании для МЛЭ приборы, дающие возможность анализировать параметры слоев непосредственно в процессе выращивания. Использование чистых источников напыляемых материалов, сверхвысокий вакуум, различные методы диагностики растущего слоя в сочетании с компьютерной системой управления параметрами процесса — все это привело к созданию качественно новой технологии.



**Рис. 4.3.** Основные компоненты рабочей камеры установки для МЛЭ (AlGa)As: 1 — испарители, 2 — камера со сверхвысоким вакуумом, 3 — криогенный насос, 4 — заслонки, 5 — монокристаллическая подложка, 6 — молекулярные пучки, 7 — охлаждаемый экран, 8 — примесь, 9 — донорная примесь. ШК — шлюзовая камера

Основные компоненты рабочей камеры установки МЛЭ для эпитаксиального наращивания слоев (AlGa)As показаны на рис. 4.3. Держатель подложки и источники атомных и молекулярных пучков (испарительные ячейки) находятся в условиях сверхвысокого вакуума, получаемого ионной откачкой. Рабочий вакуум в ростовой камере близок к  $10^{-8}$  Па.

С целью уменьшения теплового взаимодействия и предотвращения взаимозагрязнения источников испарительные ячейки разделяют экранами, охлаждаемыми жидким азотом. В каждой испарительной ячейке содержится один из элементов (входящих в соединение), из которых выращивается слой. Испарительные ячейки (эффузионные ячейки Кнудсена, рис. 4.4) представляют собой закрытые источники с небольшими отверстиями в диффузных отражателях, стоящих на пути потока испарившихся частиц и препятствующих пролету макрочастиц, ухудшающих однородность кон-

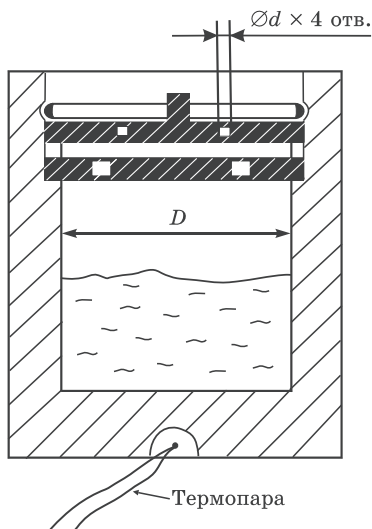


Рис. 4.4. Эффузионная ячейка Кнудсена

денсирующихся слоев. Из таких ячеек особенно хорошо испарять материалы, возгоняющиеся из твердой фазы и имеющие плохую теплопроводность, из-за чего при испарении их с открытых источников может происходить откалывание мельчайших частиц материала и выбрасывание этих частиц в сторону подложки. Основным достоинством эффузионной ячейки Кнудсена является постоянство скорости истечения из нее пара испаряемого вещества во время процесса напыления. Это постоянство обеспечивается за счет большого различия площади испарения вещества (площадь поперечного сечения испарителя  $S_{\text{исп}} = \pi d^2 / 4$ ) и площади истечения пара (суммарная площадь четырех эффузионных отверстий  $S_{\text{ист}} = \pi d^2$ ). При  $S_{\text{исп}} \gg S_{\text{ист}}$  обеспечивается постоянство скорости истечения пара испаряемого вещества из эффузионной ячейки. За счет большой площади испарения внутри ячейки во время проведения процесса поддерживается давление пара испаряемого вещества, близкое к насыщенному давлению, соответствующему заданной температуре испарителя. Скорость же истечения пара через

эффузионные отверстия определяется разностью давлений в эффузионной ячейке и в вакуумной камере. При постоянстве давления остаточных газов в вакуумной камере и неизменности температуры эффузионной ячейки, а следовательно, и давления насыщенного пара в ней, во время проведения процесса эта скорость будет оставаться постоянной.

Температура каждой испарительной ячейки выбирается так, чтобы обеспечить выход из нее молекулярного пучка нужной интенсивности. Для некоторых материалов с низким давлением паров температуры, необходимые для обеспечения адекватной интенсивности пучка, столь высоки, что приходится использовать не испарение из ячеек с резистивным нагревом, а применять непосредственное испарение электронным пучком. Выбирая соответствующие температуры испарителей и подложки, можно получить стехиометрические эпитаксиальные слои требуемого химического состава. Интенсивность молекулярного пучка у подложки может резко возрастать или падать благодаря использованию индивидуальных заслонок, помещенных между каждой из испарительных ячеек и подложкой, которые позволяют очень быстро перекрывать пучки. Это дает возможность изменять состав или уровень легирования выращиваемых структур буквально на межатомном расстоянии.

Качество получаемого эпитаксиального слоя зависит от многих факторов: температуры подложки и температуры испарителя, от чистоты и вида испаряемых элементов и подложки, от давления остаточных газов в ростовой камере и др. Регулировка плотности потока осаждаемого материала осуществляется, в первую очередь, выбором температуры источника испаряемого элемента, а также температурой подложки, на которой устанавливается подвижное равновесие между процессами адсорбции-десорбции, происходящими одновременно с миграцией частиц по поверхности подложки и протеканием химических реакций.

Рост слоев при МЛЭ определяется в основном кинетикой взаимодействия пучков с поверхностью кристалла в отличие от других методов, таких как жидкостная эпитаксия или химическое осаждение, которые происходят в условиях, близких к равновесным.

Рассмотрим некоторые физические аспекты, определяющие кинетические процессы конденсации из молекулярных пучков. Здесь следует заметить, что если бы осажденные частицы не имели возможности мигрировать по подложке и «замуровывались» бы в точке контакта с поверхностью подложки, то реализовать эпитаксию с точки зрения структурного и химического упорядочения было бы практически невозможно.

Представление о кинетике процесса конденсации из молекулярных пучков в вакууме можно составить, рассматривая основные элементарные акты взаимодействия конденсирующихся частиц с твердой подложкой.

Когда испаряемые частицы ударяются о поверхность твердого тела, происходит энергообмен в результате взаимодействия частиц с атомами поверхности, благодаря которому частицы могут отразиться от подложки или перейти в термическое равновесие с поверхностью и конденсироваться на ней. Кроме того, возможен вариант пребывания этих частиц в адсорбированном состоянии, после чего они вновь испаряются с поверхности. Адсорбция происходит при условии, что кинетическая энергия частиц меньше некоторого критического значения; в противном случае имеют место отражения от поверхности подложки. Вероятность адсорбции возрастает при увеличении сил взаимодействия между частицей и атомами поверхностного слоя подложки. Вероятность адсорбции зависит также от эффективности отвода энергии из зоны соударения в объем решетки твердой подложки. Загрязнение поверхности подложки примесями может приводить к увеличению вероятности адсорбции, создавая дополнительные центры аккомодации.

При вакуум-термическом испарении существует также взаимосвязь между плотностью потока конденсирующихся молекул и температурой подложки. С ростом температуры подложки увеличивается число испаренных с ее поверхности частиц, а при температуре выше некоторой критической наблюдается полное их испарение. Критическая температура зависит от природы конденсируемого вещества, физико-химических свойств подложки, степени ее чистоты и возрастает с увеличением интенсивности потока паров. Уменьшение

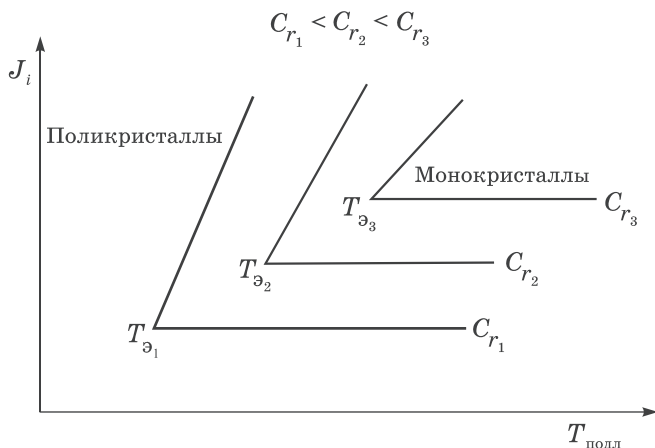
плотности потока частиц при фиксированной температуре также может привести к полному их испарению. Следовательно, можно ввести понятие критической плотности потока, ниже которой при фиксированной температуре подложки конденсация не происходит.

Структурный порядок в пленках обеспечивается в основном подвижностью адатомов на поверхности роста, благодаря чему структурно упорядоченные слои будут образовываться в тех случаях, когда подвижность адатомов достаточно высока, что типично при конденсации на подложках, находящихся при повышенных температурах. На подвижность адатомов помимо температуры подложки влияют также наличие примесей, дефектов и загрязнений подложки, которые эту подвижность уменьшают.

На чистоту подложек и выращенных в вакууме структур оказывают влияние остаточные газы в вакуумной камере во время процесса эпитаксии. Вот почему качественные эпитаксиальные слои получают в условиях сверхвысокого вакуума (при давлении остаточных газов порядка  $10^{-8} \dots 10^{-9}$  Па). Изменение скорости конденсации также оказывает влияние на структуру и состав пленки вследствие того, что изменяется соотношение молекул остаточных газов, падающих на подложку, и количества атомов осаждаемого материала. Чем выше скорость осаждения, тем чище растущий слой. Однако при высоких скоростях осаждения адсорбированные атомы не успевают преодолеть необходимый диффузионный путь и «встроиться» в кристаллическую решетку растущего слоя, что приводит к образованию мелкозернистых агрегатов.

Обобщенные представления о взаимосвязи между плотностью молекулярного потока осаждаемого вещества ( $J_i$ ), концентрацией молекул остаточного газа в рабочей камере ( $C_r$ ), температурой подложки ( $T_{\text{подл}}$ ), структурным состоянием осаждаемых слоев иллюстрирует рис. 4.5.

Из приведенного рисунка видно, что для эпитаксиального роста в условиях ухудшения вакуума и повышения степени загрязнения поверхности, а также при увеличении плотности потока частиц, поступающих на подложку, необходимо увеличение температуры подложки. Таким образом, рост



**Рис. 4.5.** Изменение температуры эпитаксии ( $T_{э}$ ) в зависимости от условий осаждения

пленок при молекулярно-лучевой эпитаксии в значительной степени определяется кинетикой взаимодействия частиц с поверхностью подложки.

Как и в случае других эпитаксиальных методов, решающим для качества будущего слоя является качество приготовления подложки. Прежде всего необходимо иметь неповрежденную атомарно чистую стехиометрическую поверхность. Обычная процедура приготовления подложки включает химическую обработку раствором  $\text{Br}_2$  с метанолом, а также смесями серной кислоты, перекиси водорода и воды в разном соотношении (обычно 7 : 1 : 1). Для удаления оксида и следов углерода подложку разогревают до  $(555 \pm 5)^\circ\text{C}$  в потоке мышьяка. Для удаления углерода используется также высокотемпературная ионная очистка. Смену подложек производят без разгерметизации рабочей камеры, используя для этой цели вакуумные шлюзы, так как достижение сверхвысокого вакуума — очень длительный процесс. Наличие вакуумных шлюзов позволяет работать в течение многих недель без разгерметизации сверхвысоковакуумной камеры.

Изготовление эпитаксиальных структур с атомными размерами требует выращивания атомно-гладких поверхностей



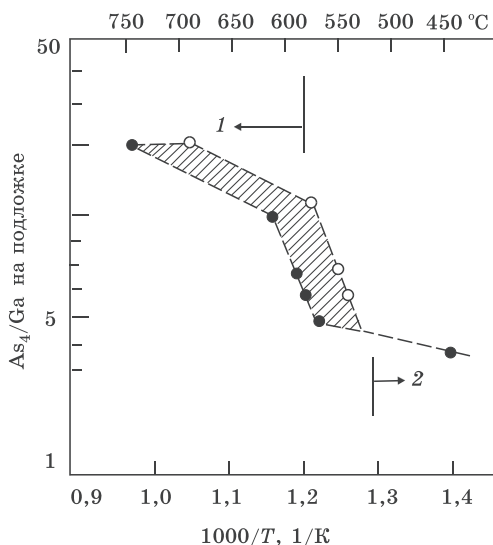
при температурах подложки настолько низких, чтобы в процессе роста практически не происходило объемной диффузии. Оптимальная температура при осуществлении МЛЭ обычно на 100 ... 200 °С ниже температуры, используемой при проведении эпитаксии из жидкой или газовой фазы. Для GaAs она составляет примерно 500 ... 650 °С. Такой температуре соответствует низкая скорость роста слоя ~0,1 нм/с, что эквивалентно выращиванию одного моноатомного слоя в секунду. Это обстоятельство приводит к необходимости поддержания особо высокого вакуума для обеспечения минимального неконтролируемого введения примесей в растущий слой.

При выращивании слоев GaAs методом МЛЭ атомы галлия и молекулы As<sub>2</sub> и As<sub>4</sub> падают на подложку GaAs. К поверхности подложки «прилипают» практически все атомы галлия. Поток атомов мышьяка делается избыточным, но только один атом As на каждый атом Ga остается на подложке, формируя стехиометрический состав выращиваемого слоя. Атомы As, не образовавшие связи с Ga, испаряются с поверхности. Интенсивность молекулярных пучков и, следовательно, скорость осаждения можно варьировать, изменяя температуру галлиевого источника. Обычно плотность потока галлия близка к  $10^{15}$  атом/(см<sup>2</sup>·с), а для мышьяка она в 5 ... 10 раз выше. Источником молекул мышьяка является, как правило, твердый мышьяк, источником галлия — твердый галлий. Здесь следует заметить, что вообще скорость роста слоев соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> определяется плотностью потока атомов элемента A<sup>III</sup>, а стехиометрия слоя достигается поддержанием избыточного (по сравнению с A<sup>III</sup>) потока молекул B<sup>V</sup>. Это относится к тем соединениям A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, компоненты которых обладают существенными различиями упругости паров при температурах эпитаксии (GaAs, GaP, InAs, InP).

Для выращивания соединений (AlGa)As требуется дополнительный источник для Al; при этом соотношение Al и Ga в растущем слое будет пропорционально соотношению плотностей потока в их пучках. Помимо температуры в испарительной ячейке плотность потока зависит от молекулярной массы испускаемых атомов или молекул, от суммарной площади отверстий эффузионной ячейки и расстояния до подложки.

Свежеприготовленная для эпитаксии подложка соединений  $A^{III}B^V$  покрыта пассивирующим слоем оксида, который служит защитой от атмосферных загрязнений перед эпитаксиальным ростом. После того как система МЛЭ откачана, экраны охлаждены жидким азотом и эффузионные ячейки выведены на требуемую температуру, начинается нагрев подложки. В случае нагрева подложки из GaAs его оксид десорбируется в интервале температур  $580 \dots 600^\circ\text{C}$ , а в случае InP — приблизительно при  $520^\circ\text{C}$ , после чего подложка становится почти атомарно чистой и пригодной для эпитаксиального наращивания. Если подложка должным образом подготовлена и атомарно чиста, то эпитаксиальный слой будет атомарно гладким при условии, что отношение чисел атомов пятой и третьей групп в молекулярном пучке превосходит некоторое значение, обеспечивая As-стабилизированную структуру поверхности. Это значение также является функцией температуры подложки. Приблизительный характер этой функции, называемой «фазовой диаграммой МЛЭ», показан на рис. 4.6. На этом рисунке приведена зависимость отношения молекулярных потоков  $As_4/Ga$  от температуры подложки, отвечающая переходу (заштрихованная область) от As-стабилизированной структуры (светлые кружки) к Ga-стабилизированной структуре (темные кружки) на поверхности (001) GaAs. Плотность пучка атомов Ga в области подложки соответствует скорости роста около  $1 \text{ мкм/ч}$ . Область 1 отвечает температуре более эффективной диссоциации  $As_4$ , а область 2 — температурам недостаточной диссоциации  $As_4$ .

В промышленных системах МЛЭ при температуре подложки  $620^\circ\text{C}$  скорость роста слоя GaAs может быть достигнута до  $10 \text{ мкм/ч}$ . Поскольку процесс МЛЭ происходит в сверхвысоком вакууме, его можно контролировать с помощью различных диагностических методов, поместив в систему соответствующую аппаратуру, в частности: масс-спектрометр для анализа как атомных, так и молекулярных пучков и фоновой атмосферы; дифрактометр электронов высоких энергий «на отражение» — для получения информации о поверхности слоя в процессе выращивания и после него; электронный оже-спектрометр (дает полукачественную информацию)



**Рис. 4.6.** Зависимость отношения молекулярных потоков  $\text{As}_4/\text{Ga}$  от температуры подложки

с целью контроля состава слоя, резкости границ и взаимной диффузии; ионный вакууметр, контролирующий нейтральные атомные пучки; квадрупольный масс-анализатор для контроля интенсивности пучков и ионную пушку для очистки поверхности подложки. Для исследования слоев, выращенных методом МЛЭ, используются и многие другие методы. Возможность контроля непосредственно в процессе выращивания — одно из значительных преимуществ МЛЭ. Богатые возможности контроля и анализа дают МЛЭ существенные преимущества перед другими технологическими методами.

Молекулярно-лучевая эпитаксия обеспечивает:

- 1) получение монокристаллических слоев высокой чистоты, так как их рост осуществляется в сверхвысоком вакууме при высокой чистоте потоков веществ;
- 2) выращивание многослойных структур с резкими изменениями состава на границах слоев, благодаря относительно низкой температуре роста, препятствующей взаимной диффузии;

- 3) получение гладких бездефектных поверхностей при гетероэпитаксии, что обусловлено ступенчатым механизмом роста;
- 4) получение сверхтонких слоев с контролируемой толщиной за счет точности управления потоками и относительно малых скоростей роста;
- 5) создание структур со сложными профилями состава и (или) легирования.

Помимо того, что метод МЛЭ является перспективным с точки зрения получения улучшенных характеристик, чрезвычайно высокой точности, однородности и высокого совершенства поверхности, он позволяет существенно повысить по сравнению с другими эпитаксиальными методами выход годных для некоторых сложных структур с гомопереходами (подобных ИМПАТТ-диодам) и гетеропереходами (подобных лазерам).

В настоящее время МЛЭ представляет собой полностью отработанную технологию с большими потенциальными возможностями. Благодаря такому достоинству, как сглаживание поверхности эпитаксиального слоя в процессе роста, метод МЛЭ особенно удобно использовать для выращивания гетеропереходов, сверхрешеток и многослойных структур. В настоящее время доминирующей областью использования данного метода является получение структур низкой размерности и наноконпозиций неорганической природы на основе соединений  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{IV}$ .

### 4.3. Самоорганизация при эпитаксиальном росте

Одним из типов самосборки является образование полупроводниковых островков при гетероэпитаксии. Он заключается в осаждении материала, образующего островок на подложке, состоящей из другого материала с близкой структурой и значениями параметров решетки. Гетероэпитаксия широко используется как при проведении исследований, так и при промышленном изготовлении многих полупроводниковых устройств, превратившись, по существу, в хорошо развитую технологию. Она включает в себя доставку атомов

или молекул к поверхности подложки, где они могут принимать участие в одном из трех процессов: а) адсорбции и диффузии по поверхности с образованием зародыша островка путем соединения с другими адатомами, б) присоединении к существующему островку, в) десорбции с испарением в окружающее пространство. Маленькие островки могут продолжать расти, мигрировать на другое место или испариться. Существует критический размер, при котором они становятся устойчивыми и больше не испытывают существенного испарения. Таким образом, есть начальная стадия формирования островков, когда их число с добавлением новых порций материала увеличивается. За ней следует вторая, в течение которой количество островков стабилизируется, а существующие островки растут в размере. Наконец, есть стадия, когда главными событиями являются объединения существующих островков друг с другом с образованием больших кластеров.

Различные стадии могут быть описаны аналитически в терминах скорости изменения

$$dn_1/dt = (R_{ads} + R_{det} + 2R_1) - (R_{evap} + R_{cap} + 2R'_1), \quad (4.1)$$

где  $R_{ads}$  — скорость адсорбции,  $R_{det}$  — скорость отделения атомов от кластеров больших, чем пары, и  $R_1$  — скорость разрыва пар адатомов. Отрицательные члены соответствуют скорости испарения  $R_{evap}$ , скорости захвата индивидуальных адатомов кластерами  $R_{cap}$  и скорости образования пар адсорбатов  $2R'_1$ . Коэффициент 2 перед  $R_1$  и  $R'_1$  обусловлен участием двух атомов в каждом процессе пары. Аналогичные выражения могут быть написаны для скорости изменения числа пар  $dn_2/dt$  и т. д. Некоторые из членов для различных скоростей  $R_i$  зависят от количества вещества на поверхности, поэтому уравнение (4.1) применимо, главным образом, в течение стадии нуклеации.

На второй стадии (агрегации) процент изолированных адатомов становится незначительным, и рассмотрение в терминах свободной энергии может обеспечить некоторое понимание процесса формирования островка. Рассмотрим плотность свободной энергии Гиббса  $g_{sur-vac}$ , плотность свободной энергии  $g_{sur-lay}$  между поверхностью и слоями адатомов и

плотность свободной энергии  $g_{lay-vac}$  между этими слоями и вакуумом. Они связаны с полной плотностью свободной энергии Гиббса соотношением

$$g = g_{sur-vac}(1-\gamma) + (g_{sur-lay} + g_{lay-vac})\gamma, \quad (4.2)$$

где  $\gamma$  — доля закрытой поверхности. При формировании и росте островков относительные вклады этих членов постепенно изменяются, и процесс роста развивается таким образом, чтобы обеспечить минимизацию свободной энергии. Этот подход может использоваться и для определения давления  $P_s$ , которое возникает из-за различия между свободной энергией открытой поверхности  $g_{sur-vac}$  и слоев  $(g_{sur-lay} + g_{lay-vac})$  и является движущей силой процесса, контролирующего потоки адатомов на поверхности:

$$P_s = g_{sur-vac} - (g_{sur-lay} + g_{lay-vac}).$$

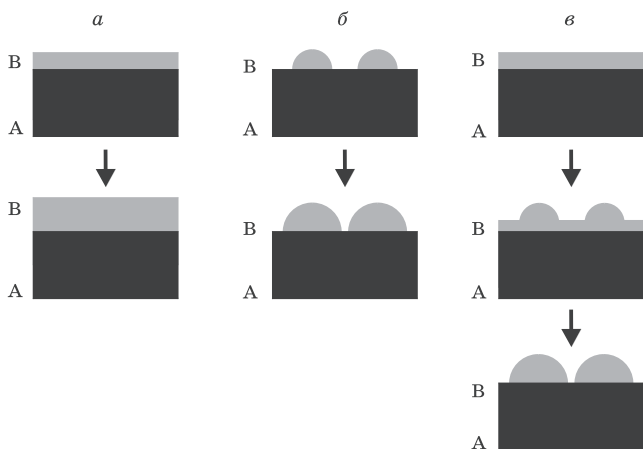
При выполнении условия  $g_{sur-vac} > (g_{sur-lay} + g_{lay-vac})$  добавление адатомов увеличивает  $\gamma$  и, следовательно, вызывает уменьшение свободной энергии. Таким образом, адсорбирующиеся адатомы имеют тенденцию оставаться непосредственно на открытой поверхности, что приводит к горизонтальному росту островков и возможному образованию монослоя. Рассеивающее давление  $P_s$  в этом случае положительно и вносит вклад в распространение адатомов по поверхности (режим роста Франка–Ван-дер-Мерве) (см. рис. 4.7).

При выполнении противоположного условия

$$g_{sur-vac} < (g_{sur-lay} + g_{lay-vac})$$

рост доли покрытия поверхности  $\gamma$  увеличивает свободную энергию, так что быть тонким и плоским для адсорбируемого слоя становится термодинамически невыгодным. Вновь добавляемые атомы поддерживают свободную энергию на низком уровне путем присоединения к вершинам существующих островков, что приводит к их вертикальному, а не горизонтальному росту (режим роста Вольмера–Вебера).

Выше уже упоминалось, что гетероэпитаксия используется для выращивания островков и пленок, атомарная структура которых близка к структуре подложки. Доля  $f$  несоот-



**Рис. 4.7.** Схема механизмов гетероэпитаксиального роста пленок: *а* — по механизму Франка–Ван-дер-Мерве; *б* — по механизму Вольмера–Вебера; *в* — по механизму Странски–Крастанова

ветствия между кристаллическими решетками островков и подложки задается выражением

$$f = |a_f - a_s| / a_s, \quad (4.3)$$

где  $a_f$  — постоянная решетки островка или пленки,  $a_s$  — постоянная решетки подложки. Для маленьких несоответствий ( $f < 2\%$ ) при росте пленки, состоящей из многих последовательных слоев друг на друге, возникающая деформация невелика. Если несоответствие превышает  $3\%$ , то первый слой заметно деформирован, а при добавлении следующих слоев деформация растет. В конечном счете, вне переходной области деформация спадает, и толстые пленки оказываются деформированными только в пограничной области вблизи подложки. Это несоответствие благоприятствует росту трехмерных островков, что отчасти компенсирует напряжения и способствует понижению свободной энергии (режим роста Странски–Крастанова). Зачастую в этом режиме сначала образуется монослой, способствующий понижению внутренних напряжений, а затем на нем формируются трехмерные островки. Другая возможность — образование монослойных

островков оптимального размера, обеспечивающих лучшую релаксацию напряжений, возникающих из-за несоответствия решеток. Затем может последовать добавление к этим островкам следующих слоев. Типичный размер такого монослойного островка может быть 5 нм, что составляет 12 элементарных ячеек.

Следует заметить, что для корректного описания этой ситуации в уравнение (4.2) необходимо добавить новые члены, учитывающие внутренние напряжения в островках и подложке, поверхностную энергию боковых граней островков и др. Гетероэпитаксиальный рост при постепенно увеличивающемся от нуля до нескольких атомных слоев количестве вещества, осаждающегося на поверхности, хорошо исследован экспериментально.

#### **4.4. МЛЭ и реализация идей сверхрешетки для устройств нанoeлектроники**

Основой для создания новых приборов или совершенствования существующих (с целью получения больших времен жизни, наименьшего рассеяния, высокой подвижности и управляемой концентрации носителей заряда), отвечающих современным требованиям, являются новые материалы и новые физические эффекты. Один из путей создания новых полупроводниковых материалов (в определенном смысле даже искусственных полупроводников) связан с возможностью управлять зонной структурой. Примером может служить создание твердых растворов полупроводниковых соединений, свойства которых (ширина запрещенной зоны, параметры решетки, подвижность носителей заряда и другие параметры) изменяются от значений для одного исходного вещества до значений другого. Другой пример — сверхрешетки. Известно, что многие свойства твердых тел обуславливаются кристаллической структурой с ее периодическим расположением атомов в решетке, поэтому одним из возможных путей достижения необходимых свойств материалов является создание искусственных периодических структур за счет периодического изменения в пространстве состава кристал-

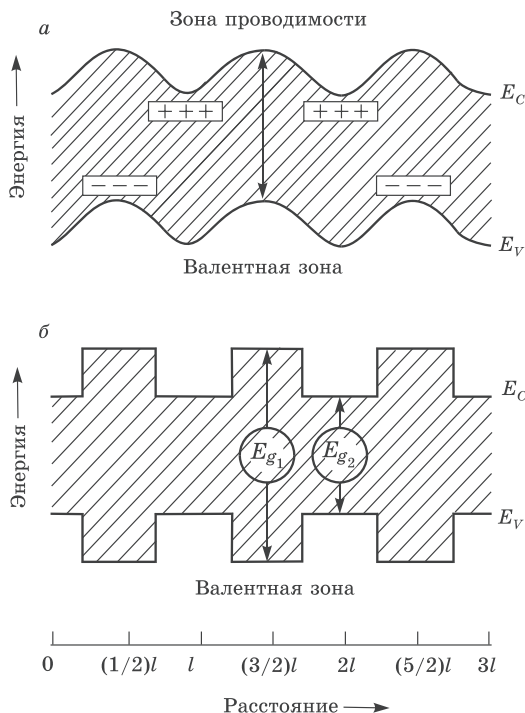


ла или типа вводимой в кристалл примеси. Такие структуры называли сверхрешетками. Существуют, следовательно, два типа сверхрешеток — с переменным легированием и с переменным составом, их зонные структуры показаны на рис. 4.8.

Таким образом, сверхрешетки — это многослойные структуры, в которых чередуются твердые сверхтонкие слои (толщиной от нескольких до ста параметров кристаллической решетки или  $\sim 1 \dots 50$  нм) двух различных веществ или одного вещества с разной степенью легирования. Такая структура представляет собой кристалл, в котором, наряду с обычной решеткой из периодически расположенных атомов, существует сверхрешетка из повторяющихся слоев почти с идеальными гетерограницами. Благодаря тому, что толщина нанослоя сравнима с дебройлевской длиной волны электрона, в сверхрешетках на электронных свойствах реализуется квантовый размерный эффект. Квантование осуществляется в направлении оси сверхрешетки, в то время как движение параллельно границе остается свободным. При наличии лишь двух степеней свободного движения носители заряда в каждом квантовом состоянии образуют двумерную систему, обычно называемую двумерным электронным или дырочным газом (ДЭГ или ДДГ).

Дополнительный сверхрешеточный потенциал, действующий на электроны (или дырки) в полупроводнике, видоизменяет зонную структуру основного материала: зона проводимости и валентная зона исходного кристалла расщепляются на узкие запрещенные и разрешенные подзоны (последние принято называть минизонами). Расчеты и эксперимент показывают, что такие структуры в направлении оси сверхрешетки на вольтамперной характеристике имеют участок отрицательного дифференциального сопротивления.

В гетероструктурах важная роль принадлежит границе раздела двух материалов, поскольку эта граница по сути и определяет основные свойства этой гетероструктуры. Переход от одного материала к другому на границе раздела должен быть резким. С учетом того, что слои, входящие в гетероструктуру, очень тонкие, сделать это не так просто. Для изготовления гетероструктур очень важно согласование параметров кристаллических решеток двух контактирующих

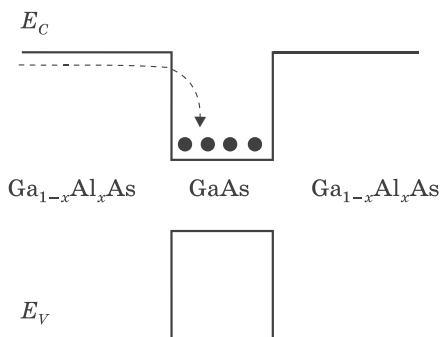


**Рис. 4.8.** Зонная структура свехрешетки с переменным легированием (а) и переменным составом (б).  
Заштрихована запрещенная зона

материалов. С этой точки зрения твердые растворы лучше подходят для создания гетероструктур, так как параметры решеток твердых растворов можно изменять путем изменения состава. Разрывы зон на гетерогранице непосредственно определяют все свойства квантовых ям и сверхрешеток и поэтому представляют собой наиболее важные параметры структуры при создании приборов. Именно поэтому при изучении гетероструктур чаще всего используют твердые растворы системы  $\text{AlAs-GaAs}$ , поскольку арсениды галлия и алюминия имеют почти одинаковые параметры решетки. В этом случае  $\text{GaAs}$  в виде монокристалла является идеальной подложкой для роста гетероструктур этой системы. Другой естественной подложкой является фосфид индия  $\text{InP}$ , ко-

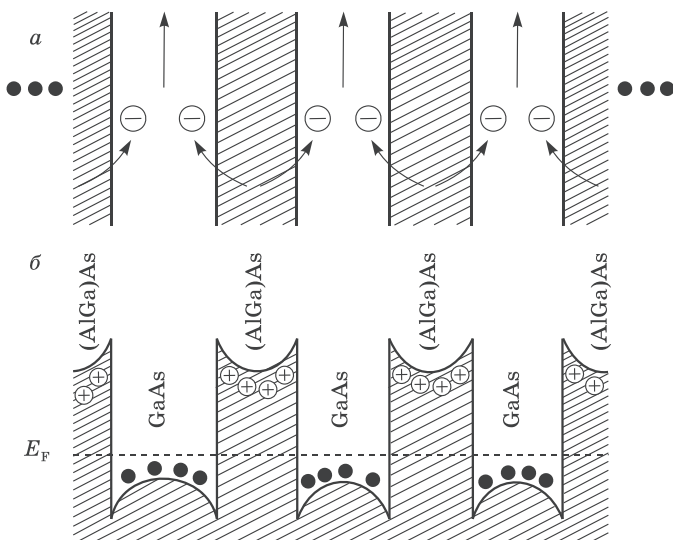
торый применяется в комбинации с твердыми растворами GaAs-InAs, AlAs-AlSb и другими. В приборах со сверхмалыми размерами активной области часто необходимо контролируемым образом создавать высокие концентрации носителей в очень узких областях эпитаксиальной структуры. В то же время в приборах, работающих на высоких частотах, носители заряда должны двигаться с высокими скоростями, что возможно только при высоких подвижностях этих носителей. Однако при сильном легировании обычных структур (и, следовательно, имеющих очень высокую концентрацию носителей), где электроны и доноры (или дырки и акцепторы) находятся в одной и той же области пространства, подвижность носителей заряда сильно ограничена из-за влияния примесей, создавших эти носители. В полупроводниковых периодических гетероструктурах (сверхрешетках) имеется способ обхода этих ограничений.

Этот способ получил название «модулированное легирование», заключающееся в пространственном разделении доноров и электронов, созданных этими донорами (или дырок и акцепторов). Эту идею легко можно пояснить на примере простейшей системы, изображенной на рис. 4.9 и представляющей собой одиночную квантовую яму, соответствующую, например, слою с меньшей шириной запрещенной зоны, помещенному внутри объемного материала с большей шириной запрещенной зоны. Разрывы для зоны проводимости и валентной зоны на границе раздела являются притягивающими как для электронов, так и для дырок. Так, если слой из широкозонного материала сильно легирован, например, донорами, а соседний слой с меньшей шириной запрещенной зоны не легирован и энергетические уровни доноров легированного слоя расположены выше дна зоны проводимости нелегированного слоя, то свободные электроны из первого слоя перейдут на более низкие энергетические уровни второго слоя, т. е. произойдет пространственное разделение доноров и электронов, созданных этими донорами. Так как второй слой не легирован, то в нем не будет ограничения подвижности электронов за счет рассеяния на примесях, которых в этом слое просто нет. Результирующая электронная подвижность в таких структурах при комнатной температу-



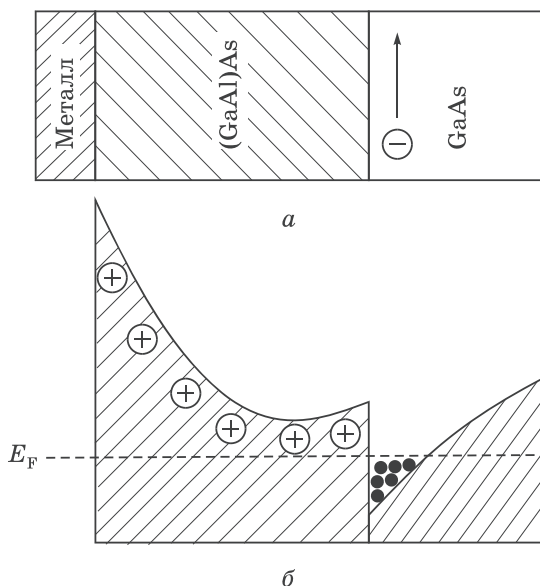
**Рис. 4.9.** Прямоугольная потенциальная яма в виде слоя GaAs в твердом растворе  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$

ре значительно выше, чем в эквивалентно-легированных эпитаксиальных слоях. Одним из необходимых условий получения ДЭГ с повышенной подвижностью является очень резкая и гладкая гетерограница между донорным слоем и каналом с ДЭГ. Эта ситуация для структур  $(\text{AlGa})\text{As}$ -GaAs показана на рис. 4.10. Более широкозонные слои  $(\text{AlGa})\text{As}$  достаточно сильно легируются донорной примесью, а слои GaAs не легируются. Электроны из слоя  $(\text{AlGa})\text{As}$  поступают в GaAs, где они локализуются вблизи гетерограницы в потенциальной яме шириной около 10 нм и оказываются пространственно отделенными от доноров. Образующийся при этом пространственный заряд создает в окрестности гетерограницы сильное электрическое поле (более  $10^5$  В/см). Причиной перехода носителей из барьерного слоя  $(\text{AlGa})\text{As}$  в ямы GaAs является более низкая энергия электронных состояний в ямах по сравнению с электронами, находящимися на барьерах или связанными на донорах в барьерах. Таким образом в тонком слое нелегированного GaAs можно получить концентрацию электронов свыше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку электроны пространственно отделены от доноров, сохраняются характеристики переноса, присущие нелегированному GaAs. В такой структуре движение носителей под действием сильного поля, приложенного параллельно плоскости гетерограницы, характеризуется теми же значениями парамет-



**Рис. 4.10.** Пространственное расположение слоев в сверхрешетке с модулированным легированием (а) и зонная диаграмма этой сверхрешетки (б)

ров, что и в чистом объемном GaAs, а именно максимальные скорости для электронов составляют  $2,1 \cdot 10^7$  и  $3,3 \cdot 10^7$  см/с при температурах 300 и 77 К соответственно. Основной причиной высокой подвижности носителей является подавление примесного рассеяния за счет пространственного разделения примесей и подвижных электронов. В гетероструктурной сверхрешетке с модулированным легированием электроны, сосредоточенные в квантовых ямах, с обеих сторон каждой ямы ограничены потенциальными ступеньками гетеропереходов между материалами ямы и барьера. С помощью модулированного легирования возможно также сосредоточить электроны вблизи одиночной границы между нелегированным материалом канала и легированным материалом барьера. В структурах с одной границей раздела носители прижаты к потенциальной ступеньке гетероперехода электрическим полем заряженных доноров, являющихся источниками носителей (рис. 4.11). Результирующая потенциальная яма



**Рис. 4.11.** Одиночная гетерограница с модулированным легированием (а) и зонная диаграмма этой структуры с дополнительным диодом Шоттки (б). Кружки в области барьера — донорные примеси, черные точки — двумерный электронный газ

имеет почти треугольную форму и квантует движение носителей аналогично потенциалу сверхрешетки. Для движения вдоль гетерограницы характерны такие же высокие значения подвижности носителей, как и в сверхрешетке с модулированным легированием.

## 4.5. Возможности методов МЛЭ и ГФЭ МОС в нанoeлектронике

МЛЭ является мощным и гибким методом выращивания кристаллических слоев, обладающим очевидными достоинствами по сравнению с другими методами. Метод МЛЭ используется для выращивания полупроводниковых слоев типа  $A^{III}B^V$  и твердых растворов на их основе, соединений  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ , элементарных полупроводников, таких как

кремний и германий, магнитных материалов, сверхпроводящих материалов и сверхрешеток, гетероструктур Ge-GaAs, GaP-Si, а также InP или GeInAsP на подложке из галлий-гадолиниевого граната (ГГГ). На сегодняшний день метод МЛЭ обеспечивает лучшую однородность слоев по сравнению с другими методами.

Технология ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе по своим возможностям близка к методу МЛЭ и, по-видимому, имеет перспективы широкого использования в массовом производстве микро- и нанoeлектронных изделий.

МЛЭ и ГФЭ МОС с пониженным давлением в реакторе позволяют выращивать совершенные слои полупроводников толщиной в 5 ... 10 постоянных решетки, т. е. 2,5 ... 5 нм. Такие сверхтонкие слои полупроводников позволяют не только еще дальше продвинуться по пути уменьшения размеров электронных устройств, но и обладают особыми, уникальными физическими свойствами.

В связи с этим возникла новая область твердотельной электроники — квантовая электроника сверхтонких слоев кристаллических веществ и многослойных гетероструктур, составленных из таких слоев. Новая технология привела к появлению новых приборных направлений, из которых доминируют два: лазеры на одно- и многоквантовых ямах (КЯ) и полевые транзисторы, основанные на двумерном электронном газе, локализованном на границе раздела легированного широкозонного полупроводника и нелегированного узкозонного, например, на границе  $n$ -(AlGa)As-GaAs со стороны GaAs. Рассмотрим несколько приборных примеров.

**Полевой транзистор на двумерном электронном газе.** Этот транзистор имеет разные названия, среди них наиболее часто встречаются такие, как транзистор с высокой подвижностью электронов (ТВПЭ) и селективно-легированный гетероструктурный транзистор (СЛГТ). Последнее название лучше отражает физическую и структурную суть прибора. Для изготовления структур СЛГТ применялись системы (AlGa)As-GaAs, (InAl)As-(InGa)As, (InGa)As-InP и сплавы Si-SiGe. Высокая подвижность носителей заряда в таких структурах очень важна в диапазоне малых электрических полей, позволяющих уменьшить величины паразитных

сопротивлений и понизить напряжение насыщения ВАХ транзистора. Низкое напряжение насыщения положительно сказывается на величине напряжения питания и значениях логических уровней. Локализация ДЭГ в тонком ( $\sim 10$  нм) слое сверхчистого GaAs близко к поверхности структуры приводит к высокой крутизне и большому выходному сопротивлению транзистора. Согласно модельным представлениям СЛГТ должны отличаться также низким паразитным сопротивлением и повышенной скоростью насыщения электронов. Все эти параметры крайне важны в быстродействующих логических схемах. Субмикронные СЛГТ имеют уникальные СВЧ-характеристики.

Схематическое изображение структуры СЛГТ и ее энергетическая зонная диаграмма показаны на рис. 4.12, а физическая структура с указанием степени легирования и толщины слоев — на рис. 4.13.

Структура СЛГТ, представленная на рис. 4.13, состоит из четырех различных слоев: канального (А), спейсера — нелегированного слоя или слоя с пониженным уровнем легирования (В), донорного (С) и слоя покрытия (D). Основная часть структуры — это граница раздела между нелегированными слоями GaAs (А) и (AlGa)As (В). Введение в структуру тонкого нелегированного спейсерного слоя (AlGa)As, который помещается между слоями легированного (AlGa)As и нелегированного GaAs, позволяет уменьшить кулоновское взаимодействие между электронами и донорами. Слой покрытия из  $n^+$ -GaAs служит для минимизации сопротивления истока и стока, а затворная канавка — для улучшения управляемости проводимостью канала. На рисунке приведены и характерные размеры структуры. Обычно легирование слоя (AlGa)As (С) позволяет получать плотность ДЭГ в диапазоне  $(0,5 \dots 1,5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Ток стока управляется напряжением, приложенным к затвору. Если затвор отделен от ДЭГ слоем тоньше 25 ... 30 нм, барьер Шоттки на границе раздела металл–полупроводник может полностью обеднять область ДЭГ под затвором даже при нулевом смещении на затворе. Приборы данного типа работают в режиме обогащения и являются нормально закрытыми приборами. Пороговое напряжение





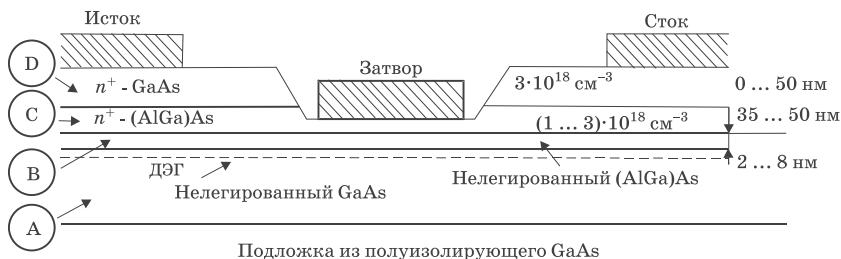


Рис. 4.13. Поперечное сечение физической структуры СЛГТ

задается толщиной и уровнем легирования слоя (AlGa)As. Соответственно более толстые слои (AlGa)As не позволяют обеднить ДЭГ при нулевом смещении. Эти приборы являются нормально открытыми, работающими в режиме обеднения. Чтобы обеднить ДЭГ и перевести прибор в режим отсечки, необходимо подать отрицательное смещение на затвор.

Крутизна прибора  $g = dI_{\text{сн}}/dU_3$  зависит главным образом от расстояния между затвором и областью ДЭГ. Это расстояние для СЛГТ и особенно для структур, работающих в режиме обогащения, может быть очень мало ( $\sim 25$  нм), что приводит к увеличению крутизны. Величины достигнутых значений крутизны  $g$  составили от 450 мСм/мм при  $T = 300$  К до 520 мСм/мм при  $T = 77$  К. Это самые большие значения  $g$ , полученные когда-либо для полевого транзистора. Емкость электрода затвора также зависит от расстояния между затвором и ДЭГ, она увеличивается с уменьшением толщины (AlGa)As до некоторого предела. Уменьшение длины затвора  $L_3$  приводит к уменьшению времени пролета и емкости затвора. При постоянной скорости дрейфа в режиме насыщения и постоянной крутизне это приводит к более быстрому переключению.

**Особенности нанометровых электронных устройств — аналогов МДП-транзистора.** Основным элементом ИС с высокой степенью интеграции, как известно, является МДП-транзистор. Этот базовый элемент в течение последних 40 лет постоянно уменьшался в размерах. Однако законы

квантовой механики и ограничения в технологии изготовления становятся препятствием для дальнейшего уменьшения его размеров. Как полагают многие исследователи, когда наименьшая характеристика транзисторов при массовом производстве уменьшится от сегодняшних длин в 250 нм до 100 нм и менее, приборы станут более трудными и дорогостоящими в изготовлении. Кроме того, они не смогут больше эффективно функционировать в ультраплотных ИС. Для того чтобы продолжить миниатюризацию схемных элементов до нанометровых размеров, исследователи изучают несколько альтернатив транзистору для таких схем. Эти новые нанометровые электронные приборы будут выполнять функцию как переключателей, так и усилителей, подобно сегодняшним МДП-транзисторам. Однако в отличие от МДП-транзисторов, работа которых основана на перемещении большого количества электронов в объеме материала, новые приборы используют квантовые явления, которые проявляются в нанометровом диапазоне, включая дискретность электронов. Эти приборы изготавливают из тех же полупроводников и металлов, которые используются для изготовления обычных транзисторов.

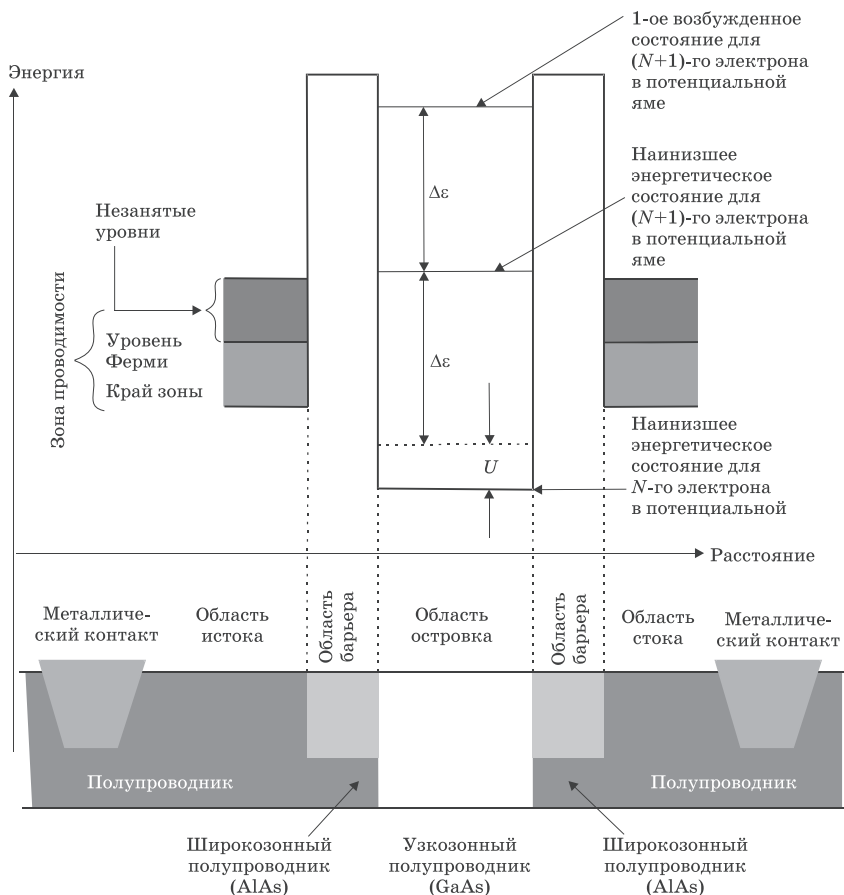
Хотя новые конструкции, которые обсуждаются ниже для нанометровых электронных переключающих приборов, работают в соответствии с принципами, совершенно отличными от принципов работы МДП-транзистора, все они сохраняют те же самые существенные черты: исток, сток и (обычно) затвор с тем же самым назначением, как и в МДП-транзисторе. Однако канал, через который может течь ток от истока к стоку, изменяется более существенно при осуществлении перехода к нанометровым приборам.

Исследователями был предложен ряд приборов с нанометровыми размерами, альтернативных МДП-транзистору. Существенная структурная особенность, которая обычно имеет место для всех этих приборов — присутствие малой обособленной группы атомов или обособленного образования — назовем их островками (*island*), состоящими из атомов полупроводника или металла, в которых движение электронов может быть ограничено в одном, двух или во всех трех направлениях. Такие образования, как уже известно, пред-

ставляют собой квантовую яму (КЯ), квантовую проволоку или квантовую точку. Один островок или группа островков в нанoeлектронном приборе выполняет роль, аналогичную роли канала МДП-транзистора. Состав, форма и размер островков дают различные типы твердотельных нанoeлектронных приборов, их различные свойства.

Наименьший размер островка в твердотельном нанoeлектронном приборе колеблется в диапазоне 5 ... 100 нм. Островок может состоять из малой области или слоя одного материала, отличного от окружающего его материала. Чаще всего островок, представляющий собой потенциальную яму, вставлен между двумя тонкими слоями из другого материала, которые для электронов являются узкими потенциальными барьерами. Эти потенциальные энергетические барьеры препятствуют перемещению электронов на островок или с островка. Это проиллюстрировано на рис. 4.14, на котором энергетические барьеры являются результатом наличия стенок из другого материала. В структурах, представляющих собой последовательность потенциальных барьеров конечной толщины, разделенных квантовыми ямами с резонансными энергетическими уровнями, возможно резонансное туннелирование электронов с участием этих уровней.

На этом физическом эффекте работают так называемые резонансно-туннельные диоды (РТД) и резонансно-туннельные транзисторы (РТТ). На рис. 4.14 приведена простейшая структура РТД, представляющая собой два потенциальных барьера, разделенных узкой потенциальной ямой с резонансными энергетическими уровнями. В таких структурах проявляются два существенных квантово-механических эффекта за счет электронов, ограниченных в нанометровых островках между близко расположенными потенциальными барьерами. Во-первых, квантовая механика ограничивает энергию каждого электрона одним из определенного числа одноэлектронных энергетических уровней. Чем меньше расстояние между барьерами (т. е. чем меньше островок), тем дальше друг от друга расположены на оси энергии уровни для электронов в потенциальной яме. На рис. 4.14 символ  $\Delta\epsilon$  используется для того, чтобы представить энергетическое



**Рис. 4.14.** Схематическое изображение поперечного сечения РТД и его зонная энергетическая диаграмма в состоянии термодинамического равновесия

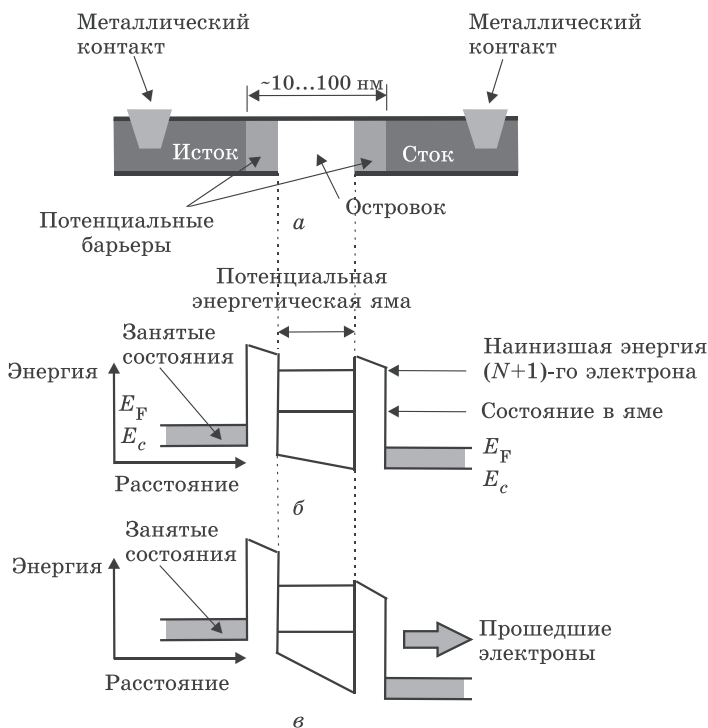
расстояние между двумя энергетическими уровнями в такой потенциальной яме.

Во-вторых, если потенциальный барьер достаточно тонкий (приблизительно 5 ... 10 нм или меньше), электроны, занимающие энергетические уровни ниже, чем высота барьера, имеют конечную вероятность туннелирования сквозь барьер, чтобы попасть на островок или покинуть его.

Оба эти эффекта (квантование энергии и туннелирование) сильно влияют на поток электронов через наноэлектронный прибор. Когда к островку прикладывается напряжение смещения, оно побуждает подвижные электроны зоны проводимости области истока переместиться через потенциальную яму (через область островка) в область с более низким потенциалом в области стока. Чтобы пройти через прибор, у электронов имеется только один путь — туннелировать на островок, а затем с островка, проходя сквозь два высоких потенциальных барьера, которые ограничивают островок и отделяют его от истока и стока. Если в яме (на острове) имеются  $n$  подвижных электронов, то энергия дополнительного электрона из истока имеет две составляющие: энергию заряжения  $U$  и энергию возбуждения  $\Delta\varepsilon$ .

Но туннелирование может иметь место и заряд потечет в сторону стока в том случае, если имеется незанятый квантовый энергетический уровень в яме с энергией, которая соответствует одному из занятых энергетических уровней в зоне истока. Как схематически показано на рис. 4.14, электроны занимают зону проводимости истока непрерывно от наинизшего энергетического уровня в зоне, называемого дном зоны, до наивысшего энергетического уровня, называемого уровнем Ферми. Как также показано на рис. 4.14, подобная энергетическая зона, содержащая электроны проводимости, имеется и на стоке, и в этой зоне имеется также много незанятых одноэлектронных квантовых состояний с энергией выше уровня Ферми. Таким образом, раз электрон имеет возможность туннелировать с истока на островок при приложении смещения, он обычно свободно заканчивает переход через прибор путем дальнейшего туннелирования с островка на сток (на незанятые энергетические уровни).

**Наноэлектронные диоды и транзисторы с резонансным туннелированием.** Решающим для работы приборов с резонансным туннелированием (как и других категорий наноэлектронных приборов) является то, что энергия квантовых состояний в квантовой яме островка должна быть согласована с энергией зон истока и стока. Примером этого является диаграмма на рис. 4.15 для двухэлектродного наноэлектронного прибора, показанного на рис. 4.15, *а*. Увеличение напряже-



**Рис. 4.15.** Схематическое изображение поперечного сечения РТД (а) и зонные диаграммы, поясняющие принцип работы прибора (б и в)

ния смещения на приборе постепенно понижает энергию всех состояний в яме относительно энергий электронов в истоке. Это показано на рис. 4.15, б и 4.15, в. Когда потенциал смещения становится достаточным, чтобы снизить энергию незанятого одноэлектронного квантового состояния внутри ямы так, чтобы оказаться в области энергий зоны проводимости истока, квантовая яма, как говорится, находится в резонансе или включена и ток может течь на островок, а с него на сток. Это схематически показано на рис. 4.15, в. В противном случае ток через прибор блокируется — прибор находится в состоянии с «выключенным резонансом», т. е. выключен, как показано на рис. 4.15, б. Использование различного приложенного напряжения смещения, чтобы включить или выключить тун-

нельный ток, характеризует работу двухэлектродного туннельно-резонансного прибора, называемого резонансно-туннельным диодом (РТД).

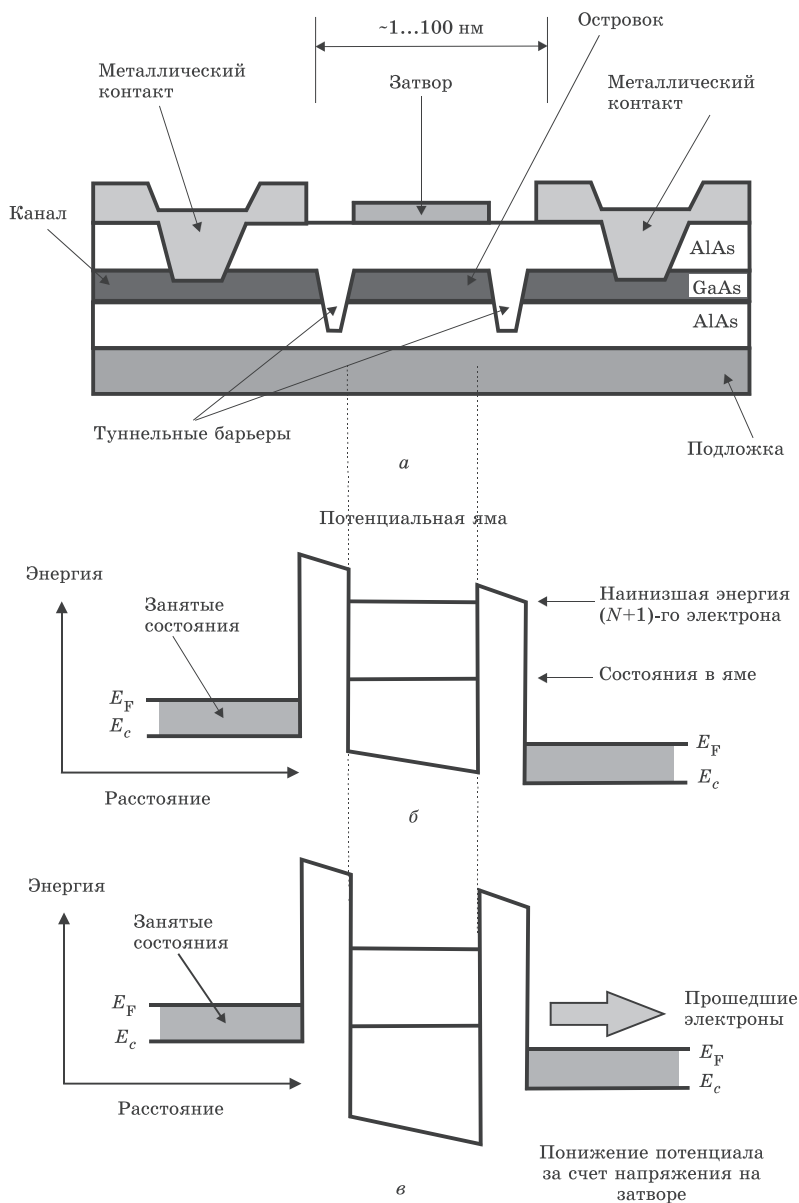
Подобное регулируемое смещение энергетических уровней в потенциальной яме относительно уровней в истоке также может быть достигнуто изменением напряжения на третьем электроде (затворе), а не напряжением на стоке. Это проиллюстрировано на рис. 4.16. В этой трехэлектродной конструкции, показанной на рис. 4.16, *а* и обозначенной как транзистор с резонансным туннелированием (РТТ), небольшое напряжение на затворе может контролировать большие токи через прибор (рис. 4.16, *б* и 4.16, *в*). Таким образом, РТТ может осуществлять функции как переключения, так и усиления подобно обычному МДП-транзистору.

Возможности управления высотами и толщинами потенциальных барьеров и положением резонансных энергетических уровней в КЯ позволяют реализовать резонансное туннелирование носителей сквозь барьеры и через дискретные уровни в КЯ в широком диапазоне температур, включая  $T = 300$  К. Специфика резонансного туннелирования в квантовых структурах обуславливает сложный вид ВАХ: с резкими изменениями величины тока и падающими участками с большой величиной отрицательной динамической проводимости (ОДП). Простейшей из такого рода квантовых структур является резонансный туннельный диод (РТД).

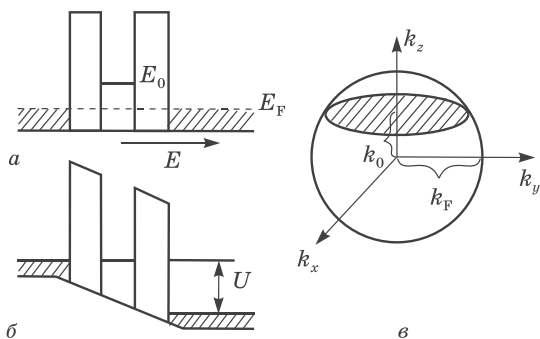
Особенности ВАХ и малая инерционность процесса резонансного туннелирования электронов в двухбарьерных структурах (порядка  $10^{-13}$  с) используются для создания на их основе элементов приемных устройств миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн. Высокое быстродействие, малая потребляемая мощность и возможность реализации различного вида ВАХ диодов на основе этих структур позволяют создавать элементы сверхбыстродействующих цифровых и логических устройств, где они могут использоваться в качестве переключателей, элементов оперативной памяти, компараторов с заданным порогом для аналого-цифровых преобразователей и т. д.

В качестве конкретного примера рассмотрим работу и ВАХ резонансного туннельного диода (РТД) с одним резо-





**Рис. 4.16.** Схематическое изображение поперечного сечения РТТ (а) и зонные диаграммы, поясняющие принцип его работы (б и в)



**Рис. 4.17.** Энергетическая диаграмма двухбарьерной структуры с двумерной КЯ (а, б) в равновесии (а) и при резонансном туннелировании через уровень КЯ (б); сфера Ферми в импульсном пространстве вырожденного электронного газа в  $n^+$ -полупроводнике и ее резонансное сечение (в)

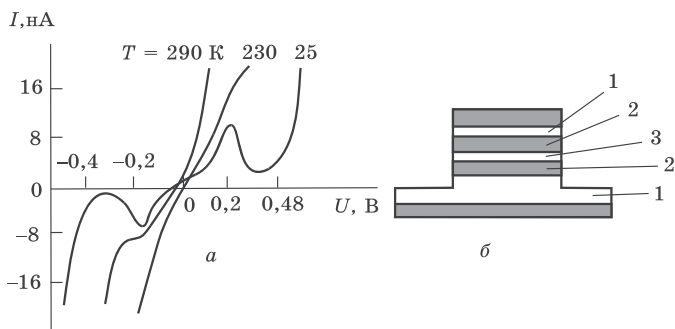
нансным уровнем в потенциальной яме. Диод с резонансным туннелированием содержит области эмиттера ( $n^+$ -слой) и коллектора ( $n^+$ -слой), а также два потенциальных барьера, разделенных потенциальной ямой (рис. 4.17). Квантовая яма является настолько узкой (5 ... 10 нм), что в ней может содержаться только один резонансный энергетический уровень. Эффект резонансного туннелирования состоит в резком увеличении проницаемости такой структуры для электронов, энергия которых совпадает с энергией резонансного уровня в квантовой яме, т. е. из всего потока электронов, поступающих к входному потенциальному барьеру из  $n^+$ -слоя (эмиттера) к  $n^+$ -слою (коллектору), проходит лишь часть электронов, импульс которых лежит в окрестности резонансного уровня квантовой ямы. Эту специфику поясним, полагая электронный газ в эмиттере вырожденным ( $n^+ > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), так что в пространстве импульсов ( $p_x, p_y, p_z$ ) зоны проводимости электроны заполняют сферу, ограниченную поверхностью Ферми  $E_F = p_0^2 / 2m^*$ , где  $m^*$  — эффективная масса электрона (рис. 4.17, в).

При приложении к структуре напряжения, первоначально, когда разность потенциалов мала, так что уровень Ферми

(вершина сферы Ферми)  $E_F$  лежит ниже резонансного уровня  $E_0$ , ток сквозь структуру определяется нерезонансным туннелированием электронов последовательно через два потенциальных барьера. Резонансный ток появляется при разности потенциалов, при которой вершина сферы Ферми касается уровня  $E_0$  (рис. 4.17, б). При дальнейшем увеличении  $U$ , когда энергетическая зона электронов в эмиттере выходит на дискретный резонансный уровень энергии  $E_0 = p_0^2/2m^*$  ( $E_0$  отсчитывается от дна зоны проводимости), ток плавно (пропорционально  $U$ ) возрастает в соответствии с убыванием  $p_0$ , достигает максимума, когда  $p_0 = 0$  и уровень  $E_0 = 0$  совпадает с центральным сечением сферы Ферми (дном зоны проводимости эмиттера). При резонансном туннелировании сквозь структуру слева направо проходят электроны с поперечным (к границам слоев) импульсом  $p_z = p_0$ . Число таких электронов, как видно из рис. 4.17, в, пропорционально площади заштрихованного сечения сферы Ферми, то есть пропорционально  $\pi(p_F^2 - p_0^2)$ .

С последующим ростом напряжения энергия электронов становится выше резонансной, туннелирование прекращается и ток резко спадает. Соответствующий пик на ВАХ структуры имеет форму, показанную на рис. 4.18, а. При дальнейшем увеличении напряжения все больше электронов становятся способными проходить над потенциальным барьером, и поэтому ток снова возрастает.

Отметим, что в структурах на собственно резонансный ток, обусловленный резонансным туннелированием электронов через дискретный уровень в потенциальной яме, накладывается нерезонансный ток. Нерезонансная составляющая тока включает надбарьерную инжекцию электронов из  $n^+$ -слоя, термостимулированное туннелирование электронов через высшие резонансные уровни (если таковые имеются), нерезонансное туннелирование электронов сквозь потенциальные барьеры и другие токи. Доля нерезонансной составляющей быстро возрастает с увеличением электронной температуры и рассеяния электронов на неоднородностях слоев КЯ, барьеров. Именно вследствие снижения нерезонансного



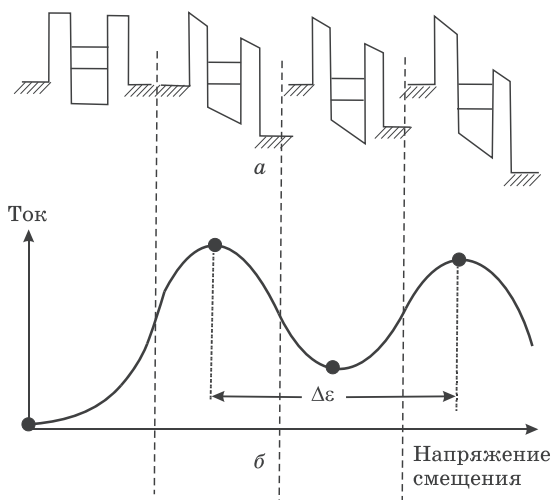
**Рис. 4.18.** Вольтамперная характеристика (а) двухбарьерной структуры (б): 1 —  $n^+$ -GaAs; 2 —  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ ; 3 — GaAs ( $d_{1,2,3} = 5$  нм).

КЯ с  $U_{1,2} = 0,2 \dots 0,25$  эВ содержит один дискретный уровень с  $E_1 = 70 \dots 80$  мэВ. Пик на ВАХ при  $U = 2E_1/q$ ;  $U_{1,2}$  — высота потенциальных барьеров,  $E_1$  — энергия дискретного уровня в яме

фона резонансный пик на ВАХ структуры становится более выраженным по мере понижения рабочей температуры. При этом ток в резонансном максимуме почти не меняется.

Вольтамперная характеристика описанного устройства соответствует характеристике туннельного диода. Различие состоит в том, что резонансный туннельный диод имеет значительно меньшую емкость, что увеличивает скорость его срабатывания. Кроме того, форма вольтамперной характеристики РТД (т. е. положение пика и долины) может изменяться путем соответствующего конструирования зонной энергетической диаграммы, что достигается изменением параметров слоев полупроводниковой структуры.

Фактически, описанные выше нанометровые приборы, работающие на квантовом эффекте, в некотором смысле могут иметь лучшие переключающие свойства по отношению к свойствам МДП-транзистора. РТД и РТТ могут иметь много состояний «включено» и «выключено», связанных с рядом дискретных квантовых уровней внутри потенциальной ямы в очень малом или очень узком островке. Если эти энергетические уровни расположены достаточно далеко друг от друга по оси энергии (то есть, если  $\Delta\varepsilon$  больше, чем энергетическое отличие между краем зоны и уровнем Ферми для истока),



**Рис. 4.19.** Изменения в квантовой яме (а) и зависимость тока  $I$  (б) от напряжения смещения  $U$  для РТД

тогда каждый из различных уровней в яме может последовательно вызывать «включение» и «выключение» резонанса с зоной проводимости истока, когда напряжение смещения (или напряжение на затворе) увеличивается. Эти многократные включения и выключения состояний проиллюстрированы для РТД на рис. 4.19. Пики на графике соответствуют выравниванию энергетических уровней в яме с занятыми уровнями зоны проводимости для истока. Ток между пиками на кривой падает по мере того как напряжение изменяется, а энергия квантового уровня в яме понижается и становится ниже энергии дна зоны проводимости.

На рис. 4.19, б показаны два токовых пика, соответствующие резонансу с каждым из двух энергетических состояний в потенциальной яме, показанной на рис. 4.19, а. Аналогичное поведение с многими состояниями может наблюдаться путем изменения напряжения на затворе РТТ. Когда используются такие приборы с многими состояниями, чтобы осуществить заданную логическую функцию, требуется значительно меньшее их количество, чем при использовании МДП-транзисторов с двумя состояниями. Это порождает схе-

мы с более высокой плотностью логических функций на переключающий прибор. Меньшее количество приборов на одну логическую функцию означает также меньшее количество рассеиваемого тепла, приходящееся на одну функцию, что может помочь этим наноэлектронным приборам обойти проблемы, связанные со скейлингом МДП-транзисторов в области субмикронных размеров.

Программа «Ультразлектроника» (*Ultra Electronics Program*), осуществляемая Управлением перспективных исследований и разработок министерства обороны США (DARPA), включает разработку и моделирование миниатюрных суммирующих устройств с гигагерцовой частотой на основе элементов с резонансным туннелированием. Впервые в мире было продемонстрировано интегрированное запоминающее устройство, которое может использоваться в сумматорах, процессорах и схемах с многозначной логикой. Разработанная технология позволила создать аналого-цифровой преобразователь (4 бита, 2 ГГц), динамический квантователь (3 ГГц, линейность 55 дБ), схемы синхронизации, сдвиговые регистры и статические запоминающие устройства с произвольной выборкой, имеющие сверхнизкое энергопотребление (50 нВт/бит).

## 4.6. Создание упорядоченных квантовых наноструктур

### 4.6.1. Концепция «сверху-вниз»

В технологии твердых тел известны два подхода (две концепции) к созданию квантовых наноструктур: «*top-down*» («сверху-вниз») и «*bottom-up*» («снизу-вверх»). При первом подходе («сверху-вниз») процесс начинается с обработки макромасштабного объекта или структуры и состоит в постепенном уменьшении их размеров, например, с помощью литографии (электронной, рентгеновской) и выполняется так же, как и при изготовлении интегральных схем. Такой подход иллюстрируют рис. 4.20 и рис. 4.21, на которых показано, как четырехслойная конструкция квантовых ям с помощью литографии превращается в массив квантовых точек из

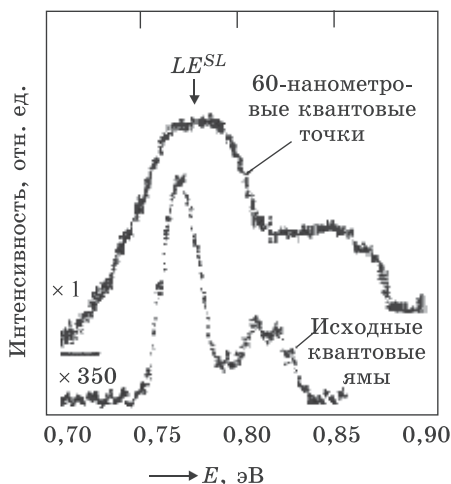


**Рис. 4.20.** Четырехслойная конструкция из квантовых ям на подложке, покрытой чувствительным слоем. Сверху показана маска для облучения при литографии

6 столбиков, в каждом из которых друг на друга уложены 4 квантовые точки. По сути, изготовление квантовых точек этим методом происходит путем их поперечного вырезания из структуры с квантовыми ямами. Примером преимуществ изготовления массивов квантовых точек служит такой экспериментальный результат: интенсивность фотолюминесценции массива квантовых точек, спектр которой показан на рис. 4.22, более чем в 100 раз выше, чем для первоначальной многослойной структуры квантовых ям. Выраженный пик на 0,7654 эВ возникает из-за локализованных экситонов (*LE*) в сверхрешетке (*SL*). Спектры снимались при температуре 4 К. Увеличение интенсивности, показанное на рисунке, получено на образце, первоначально состоявшем из 15 периодов сверхрешетки из чередующихся слоев Si и  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$



**Рис. 4.21.** Массив квантовых точек, полученный с помощью литографии из квантовых ям (см. рис. 4.20)



**Рис. 4.22.** Спектр фотолюминесценции массива квантовых точек диаметром 60 нм в сравнении с первоначальным спектром многослойной структуры квантовых ям

толщиной 3 нм. Затем они были обработаны с помощью литографии так, чтобы сформировались массивы квантовых точек, уложенных в столбики высотой 300 нм и диаметром 60 нм, находящиеся на расстоянии 200 нм друг от друга. Однако наноразмерный масштаб атомных кластеров сильно ограничивает возможности применения традиционных способов приготовления структур, связанных с литографическими процессами из-за их недостаточного разрешения. Кроме того, процесс травления может вызывать повреждение гетерограниц. Все это требует развития новых подходов.

#### 4.6.2. Получение квантовых точек самосборкой атомов (концепция «снизу-вверх»)

Противоположный подход «снизу-вверх» состоит в том, чтобы набрать, соединить и выстроить отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Этот подход можно осуществить с помощью самосборки или некоторой последовательности каталитических химических реакций. Такие



процессы широко распространены в биологических системах, где, например, катализаторы, называемые ферментами, собирая аминокислоты, формируют живые ткани. Этот подход выглядит более перспективным, за ним будущее нанотехнологии.

В твердотельной нанотехнологии в настоящее время наиболее перспективный метод формирования массива квантовых точек основан на эффектах самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных системах. Движущей силой, вызывающей образование массива однородных напряженных островков на кристаллической поверхности, является релаксация упругих напряжений на краях граней и взаимодействие островков посредством напряжений, создаваемых в подложке.

Упругие деформации в эпитаксиальной пленке и островках являются ключевым фактором как в морфологическом переходе от плоской пленки к островковой, так и в последующих изменениях размеров, формы и пространственного распределения островков.

В последовательности происходящих кинетических переходов важной является стадия формирования однородных по размеру с высокой пространственной плотностью, когерентных (не содержащих дефектов) трехмерных островков, иначе неоднородное уширение островков может свести на нет достоинства структур пониженной размерности. При этом важно получить островки нанометровых размеров, в которых энергия размерного квантования составляет около 100 мэВ. Эта величина заметно превышает тепловую энергию частиц при комнатной температуре (26 мэВ), поэтому тепловым перераспределением носителей заряда по локализованным состояниям в энергетическом окне порядка  $kT$  можно пренебречь. Такие системы обеспечивают возможность функционирования приборов на структурах с квантовыми точками при комнатной температуре, а также реализации приборных характеристик, нечувствительных к изменению температуры в достаточно широкой области. Изменяя размеры нанокластеров, можно также управлять энергетическим спектром в системе с квантовыми точками и, следовательно,

регулировать области поглощения или излучения ими электромагнитных волн.

Процесс упорядочения вызывает появление в системе островков предпочтительных значений их характеристик: размеров, формы, расстояний между островками и их взаимного расположения. Это является результатом стремления системы к минимизации суммарной свободной энергии. Эксперименты показывают, что в большинстве случаев имеет место довольно узкое распределение островков по размерам.

Оценим величины напряжений и рассмотрим механизмы ослабления этих напряжений в гетероэпитаксиальных структурах с рассогласованными параметрами.

### 4.6.3. Происхождение и величина напряжения решеток с рассогласованными параметрами

Для простоты рассмотрим гетероэпитаксиальные структуры, состоящие из материалов с кубической симметрией. Эпитаксиальный слой может быть выращен на подложке с различными параметрами решетки, так что ниже критической толщины эпитаксиального слоя  $h_c$  эпитаксиальный материал принимает параметры подложки, параллельные плоскости границы раздела. Результатом этого является двуосное напряжение границ раздела, пропорциональное величине

$$\varepsilon_0 \sim (a_e - a_s) / a_s, \quad (4.4)$$

где  $a_e$  и  $a_s$  — объемные параметры решетки эпитаксиального слоя и подложки, соответственно. В соответствии с классической теорией упругости, это вызывает тетрагональное искажение элементарной ячейки, так что параметр решетки, нормальный к плоскости границы раздела  $a_{en}$ , расширяется (сжимается) относительно параметра решетки  $a_{ep}$ , параллельного плоскости границы раздела на величину

$$a_{en}/a_{ep} \approx 1 + \varepsilon_0(1 + \nu)/(1 - \nu) \quad (4.5)$$

для эпитаксиальных слоев, которые имеют большие (меньшие) параметры решетки, чем подложка ( $\nu$  — коэффициент Пуассона эпитаксиального слоя).

Напряжение рассогласования параметров решетки вызывает биаксиальное давление в эпитаксиальном слое

$$\sigma_0 = 2\varepsilon_0 G (1 + \nu) / (1 - \nu), \quad (4.6)$$

где  $G$  — модуль сдвига эпитаксиального слоя.

Для систем с рассогласованными параметрами решетки типичные значения напряжения рассогласования лежат в пределах от тысячных до сотых долей. Например, для гетероструктур  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$   $\varepsilon_0 = 0,041x$ ; для  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$   $\varepsilon_0 = 0,072x$  и для систем  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$   $\varepsilon_0 = 0,072(x - 0,53)$ . Рост подобных систем позволяет регулировать напряжение через состав раствора, и таким образом делать его достаточно низким (обычно  $\leq 0,01$ ), так, чтобы не генерировались большие плотности дислокаций несоответствия параметров решетки.

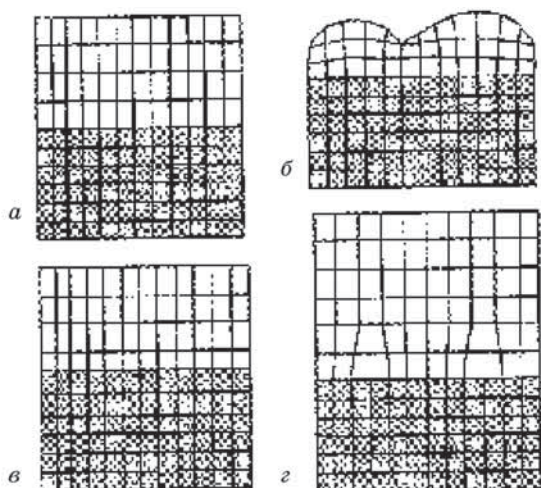
Для систем с большим рассогласованием, таких как  $\text{GaAs}/\text{Si}$  ( $\varepsilon_0 = 0,041$ ),  $\text{InP}/\text{Si}$  ( $\varepsilon_0 = 0,072$ ) и других невозможно предотвратить высокие плотности дислокаций несоответствия при их формировании. Типичная величина коэффициента Пуассона в полупроводниках — около  $1/3$ . Таким образом, отношение напряжения на границе раздела к напряжению, нормальному к плоскости границы раздела, получаемому из уравнения (4.5), составляет величину порядка 2.

Величина модуля сдвига для большинства рассматриваемых полупроводников находится в пределах  $10^{10} \dots 10^{11}$  Па. Как следует из решения уравнения (4.6), рассогласование параметров решетки приводит к давлениям порядка  $10^{11} \varepsilon_0$  Па. При различии параметров решетки в 1% это давление составляет огромную величину порядка 1 ГПа.

Дополнительным потенциальным источником напряжения между различными эпитаксиальными слоями являются различные коэффициенты теплопроводности. Обычно тепловые напряжения рассогласования составляют менее чем 10% напряжения рассогласования параметров решетки.

#### 4.6.4. Механизмы аккомодации и ослабления напряжения

Общие механизмы аккомодации (приспособления) и ослабления напряжения при рассогласованных параметрах решетки показаны на рис. 4.23. На рис. 4.23, а напряжение рассо-



**Рис. 4.23.** Схематическая иллюстрация механизмов аккомодации напряжения из-за рассогласованных параметров решетки:

*a* — упругое искажение эпитаксиального слоя,

*б* — шероховатость эпитаксиального слоя, *в* — взаимная диффузия, *г* — пластическая релаксация через дислокации несоответствия

гласования параметров решетки полностью снимается тетрагональным искажением решетки эпитаксиального слоя. На рис. 4.23, б–г напряжение рассогласования параметров ослабляется кластеризацией эпитаксиального слоя (б), взаимной диффузией (в) и дислокациями несоответствия (г). Рассмотрим интересующий нас второй случай, т. е. снятие напряжения за счет кластеризации эпитаксиального слоя.

Как напряжение рассогласования параметров решетки, так и химические различия могут управлять кластеризацией эпитаксиального слоя. Гетероэпитаксиальные системы предпочитают минимизировать свои граничные поверхности по аналогии с моделью равновесия контактного угла падения для жидкой капли на плоской поверхности:

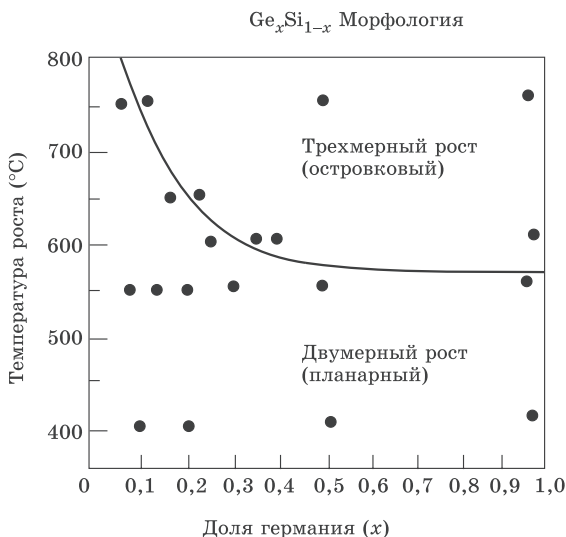
$$\chi_{sv} = \chi_{es} + \chi_{ev} \cos \theta. \quad (4.7)$$

Здесь  $\chi_{sv}$ ,  $\chi_{es}$  и  $\chi_{ev}$  есть энергии поверхности подложки, границы раздела эпитаксиальный слой — подложка и эпи-

таксиального слоя соответственно,  $\theta$  — контактный угол эпитаксиального островка с подложкой. Это уравнение будет тождественно удовлетворяться в гомоэпитаксиальном случае планарного роста  $\chi_{ev} = \chi_{sv}$  и  $\chi_{es} = 0$ . В общем гетероэпитаксиальном случае эпитаксиальный слой будет кластеризоваться, когда поверхность эпитаксиального слоя создается преимущественно на границе раздела эпитаксиальный слой — подложка.

Существует также и промежуточный способ роста посредством роста слой за слоем до достижения определенной величины, а затем следует формирование островков. Этот промежуточный способ роста широко наблюдается, например, в системе  $\text{Ge}(\text{Si})/\text{Si}$ . На рис. 4.23, б показано, как релаксация механического напряжения приводит к формированию островков эпитаксиального слоя. Это происходит потому, что вершины островков могут релаксировать по направлению к равновесному значению постоянной решетки эпитаксиальной пленки. Однако наряду с этим имеет место увеличение сил связи на краях островка, в результате чего происходит увеличение напряжения в этих местах. Для таких систем, как  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  и  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , где напряжение в пленке является сжимающим, образование островков приводит к растяжению связей на вершинах островков и увеличению сжимающего напряжения и давления на краю островка. Это изменение в распределении напряжения приводит к понижению полной энергии упругого напряжения системы, потому что объем материала под релаксирующими вершинами (которые испытывают ослабление давления) больше, чем объем материала в областях на краях островков, которые испытывают увеличивающееся сжимающее напряжение.

Отметим, что регулируемый контроль напряжения в кластерной эпитаксии открыл новый способ самосборки рядов квантовых точек, где каждый островок полупроводника может рассматриваться, как отдельная квантовая точка, т. е. представляет собой трехмерное пространственное ограничение для движения электронов.



**Рис. 4.24.** Режимы слоевого роста в сравнении с островковым ростом в системах  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(100)$

Механизмы ослабления решеточного несоответствия значительно различаются при кластеризованном росте по сравнению с планарным. Некоторые важные гетерограницы показывают кластерный рост на ранних стадиях процесса, например, как это имеет место в системах GaAs/Si. В случае гомоэпитаксии GaAs обычно выращивается при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$ , однако рост GaAs на кремниевой подложке при этой температуре приводит к кластерному росту, который продолжается до относительно большой толщины слоев (сотни нм). Естественно, что режим роста помимо прочих факторов зависит от температуры подложки. На рис. 4.24 приведены режимы островкового и слоевого роста в системе  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ . Заметим, что в настоящее время не существует однозначного теоретического описания, способного объяснить полный ряд свойств наблюдаемого формирования островков так же убедительно, как это имеет место в описании ослабления напряжения за счет возникновения дислокаций несоответствия.

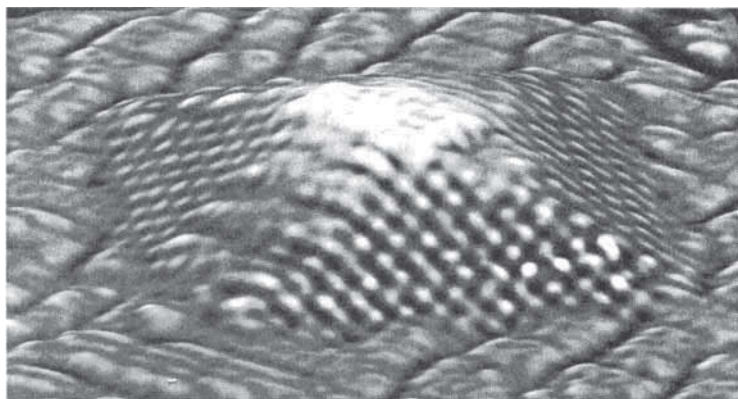
#### 4.6.5. Получение квантовых точек Ge самосборкой атомов («германиевая пирамида»)

Идея использования морфологических изменений поверхности в процессе роста рассогласованных гетероэпитаксиальных систем для формирования массива наноразмерных атомных кластеров при переходе от двумерного роста к трехмерному по механизму Странски–Крастанова оказалась весьма плодотворной. Впервые эта идея была реализована в 1992 году на системе Ge/Si. Большинство экспериментальных работ по самоорганизующимся квантовым точкам было проведено в системах InAs/GaAs и Ge/Si.

В гетеросистемах Ge/Si экспериментально наблюдают несколько стадий эволюции островков в процессе увеличения эффективной толщины пленки. Появление таких островков наблюдается после образования сплошной пленки Ge.

Кроме различия внутренних и поверхностных энергий, параметров решеток и упругих деформаций в эпитаксиальных пленках и трехмерных островках Ge на Si, ключевыми факторами, влияющими на особенности протекания начальной стадии гетероэпитаксии, является энергия границы раздела пленка–подложка, а также определяющие ее величину структура и состав поверхности подложки кремния. Эти факторы обуславливают не только морфологическую устойчивость сплошного псевдоморфного (смачивающего) слоя Ge, на поверхности которого на более поздних стадиях роста самоформируется островковая пленка (механизм Странски–Крастанова), но они также влияют на форму, размер и пространственное распределение нанокластеров германия в первых атомных слоях, коалесценция которых приводит к образованию смачивающего слоя.

В случае гомоэпитаксии, когда механические напряжения в пленке минимальны, на достаточно чистой поверхности практически для всех полупроводников объемные островки не образуются, а рост пленок идет либо за счет движения ступеней (ступенчато-слоевой рост), либо путем формирования и срастания двумерных островков или нанокластеров. На самых начальных стадиях гетероэпитаксии в развитии двумерных островков механические напряжения так же,



**Рис. 4.25.** СТМ-изображение квантовой точки, образованной самосборкой атомов Ge («германиевая пирамида»)

как и при гомоэпитаксии, не играют существенной роли. Более важным фактором становится состояние поверхности подложки. Это и приводит к сходству морфологических особенностей на атомарно-чистых поверхностях при гомо- и гетероэпитаксии. В этой связи можно сделать вывод о том, что процесс самоформирования nanoостровков предельно малых размеров можно наблюдать на начальной стадии роста псевдоморфного смачивающего слоя германия по двумерно-островковому механизму. Их формой и распределением можно управлять, меняя структурное состояние поверхностного слоя кремния. Этот вывод находит и экспериментальное подтверждение. Для управления характером упорядочения системы нанокластеров представляется возможным использование примесных сверхструктур, имеющих различные размеры и структуру элементарных ячеек.

Проявление эффекта упорядочения в массивах островков нанометровых размеров в гетеросистеме Ge/Si позволило получать бездефектные квантовые точки относительно малых размеров ( $10 \dots 100$  нм) с плотностью  $10^{10} \dots 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

На рис. 4.25 показано СТМ-изображение островка в виде пирамиды, образованной атомами германия на поверхности кремния. Длина основания пирамиды 10 нм, высота 1,5 нм (рисунок вытянут по вертикали для более четкого изображе-



ния деталей поверхности пирамиды). Пирамида сложена из скругленных элементов, каждый из которых представляет собой атом германия. Такая пирамида образуется самопроизвольно за несколько секунд в результате процесса, названного «самосборкой».

Как только на кристаллической поверхности кремния осаждается достаточное количество атомов германия, они начинают взаимодействовать друг с другом, в результате чего спонтанно формируются структуры типа пирамиды. В настоящее время такая склонность некоторых материалов к образованию наноструктур «самосборкой» является одним из главных направлений исследований. Их цель — изучение механизмов управления самосборкой для того, чтобы получать из атомов на поверхности материалов более сложные структуры с заданными свойствами (например, электрические цепи). Технологические процессы, основанные на управляемой самосборке (атомов, молекул, надмолекулярных соединений), обещают быть чрезвычайно дешевыми.

Интерес к таким нанообъектам продолжает расти и в настоящее время. Для успешного практического применения структур с нанокластерами германия в кремнии очень важным является поиск путей снижения их размеров, увеличения плотности распределения по поверхности и степени упорядочения. Минимальные размеры островков германия, получаемые при росте на чистой поверхности кремния, составляют примерно 10 ... 15 нм. Было замечено, что рост островков германия на предварительно окисленной атомарно-чистой поверхности кремния, которая подготавливается непосредственно в установке МЛЭ, позволяет существенно уменьшить размеры и увеличить плотность островков. В случае роста островков на окисленной поверхности Si (111) их латеральные размеры имеют величину менее 10 нм, а плотность выше  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Предполагается, что при этом происходит локальное раскисление оксида кремния германием, сопровождающееся десорбцией монооксида германия. В этих местах зарождаются наноостровки германия, когерентно сопряженные с кремнием. К сожалению, данных о деформации островков и релаксации напряжений в гетеросистеме германий–оксид кремния практически нет. Окисление мож-

но осуществить в установке МЛЭ при напуске кислорода до  $10^{-4}$  Па и температуре подложки 400 ... 500 °С. После откачки кислорода проводится напыление германия.

Исследования кинетики роста слоя с использованием дифракции быстрых электронов (ДБЭ) показали, что при росте на чистой поверхности кремния при толщине пленки германия более четырех монослоев происходит послойный рост смачивающего слоя Ge с последующим образованием трехмерных островков. В случае же роста пленки германия на окисленной поверхности такая стадия роста, как образование смачивающего слоя, отсутствует. Во время напыления первого монослоя на поверхности  $\text{SiO}_2$  образуется адсорбционный слой германия, который со второго монослоя трансформируется в трехмерные островки. Таким образом, в отличие от механизма роста Странски–Крастанова, который реализуется на чистой поверхности кремния, на поверхности окисленного кремния рост пленки германия протекает по механизму Вольмера–Вебера.

Для анализа деформаций решетки германия измерялось изменение параметра элементарной поверхностной двумерной ячейки  $a_{||}$ . Для этого регистрировалось изменение расстояния между рефлексами дифракционной картины, которое соответствует параметру  $a_{||}$ . Рост сопровождается существенным изменением параметра поверхностной ячейки решетки Ge относительно этого параметра для Si, остающегося постоянным. Это изменение достигает 7%, как и в случае роста Ge на чистой поверхности Si (100). Вначале происходит рост упруго-напряженных островков, затем значение  $a_{||}$  уменьшается до величины, свойственной объемному германию, что свидетельствует о полной пластической релаксации механических напряжений в островках. Характер изменения параметра  $a_{||}$  аналогичен тому, что наблюдается в процессе гетероэпитаксии германия на чистой поверхности Si (100), но область существования напряженных островков Ge значительно меньше и появившиеся трехмерные островки уже после напыления одного монослоя германия имеют максимальное значение параметра двумерной поверхностной

ячейки. Это свидетельствует о наличии максимальной упругой деформации уже у зародышей трехмерных островков.

В зависимости от толщины напыленного германия островки имеют различные размеры и плотность. При толщине пленки до пяти монослоев островки с размером в основании менее 10 нм имеют плотность более  $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Увеличение эффективной толщины осажденного германия приводит к образованию наряду с островками малого размера островков с размерами на порядок больше и существенно меньшей плотности.

Было также обнаружено, что улучшение в единообразии размера островков и увеличение пространственной плотности может быть достигнуто путем выращивания многослойных структур. Просвечивающая электронная микроскопия многослойных структур  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  и  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  показала, что островки в последовательно расположенных слоях могут иметь высокую степень пространственной взаимосвязи, когда островки верхнего слоя располагаются над прежде сформированными островками в нижних слоях. Это происходит, прежде всего, из-за присутствия локализованных областей с пониженным напряжением рассогласования над существовавшими прежде островками, вызывающего предпочтительное зарождение новых островков.

С появлением квантовых наноструктур (особенно структур с квантовыми точками) традиционные и хорошо технологически разработанные, однако непрямозонные, полупроводники Si и Ge получили перспективу перейти в класс оптических материалов. В большой мере именно с этим можно связать устойчивый рост интереса к квантовым структурам на их основе. Физические эффекты, наблюдаемые в таких структурах в последние годы, становятся основой создания новой элементной базы для СВЧ-электроники гигагерцового и терагерцового диапазонов, оптоэлектронных устройств и квантовой вычислительной техники. В связи с этим приобретает особую актуальность поиск путей получения наноструктур с ультрамалыми ( $< 5 \text{ нм}$ ) квантовыми точками Ge в Si.

Примером другой гетеросистемы, в которой были получены очень однородные массивы трехмерных квантовых точек, имеющих также поперечное упорядочение, является

система InAs/GaAs. Массивы квантовых точек были получены с помощью методов роста как МЛЭ, так и ГФЭ МОС путем нанесения покрытий InAs толщиной более одного монослоя на GaAs-подложку.

#### **4.7. Формирование квантовых точек и проволок при ионном синтезе**

Развитие нанотехнологии для создания устройств наноэлектроники связано с использованием новых явлений, что позволяет получать достаточно высокие результаты без применения сложных и дорогих технических средств. К числу таких явлений следует отнести явление самоорганизации в кристаллах с дефектами, что имеет место при использовании радиационных методов воздействия на кристаллические структуры.

Подход к пониманию процесса самоорганизации в кристаллах с дефектами основывается на представлениях теории синергетики, развитой профессором Пригожиным и продемонстрированной на явлениях самоорганизации не только в твердом теле, но и в других средах, например в жидкости. Однако следует отметить, что развитые представления применительно к процессам самоорганизации в кристаллах с дефектами могут рассматриваться с позиций этой теории только в общем виде. К настоящему времени общей теории самоорганизации, способной дать численные результаты, пока не существует. Поэтому практическая реализация конкретных примеров требует привлечения деталей процесса, особенностей структур и других факторов.

Среди основных результатов, выявленных при изучении радиационной самоорганизации, можно выделить следующие:

- проявление обратимого процесса аморфизация-кристаллизация: в этом случае стимулированный фазовый переход происходит либо в течение одного непрерывного цикла (например, при ионной имплантации), либо при дополнительном радиационном воздействии, когда, например, кристаллизация аморфизированных слоев происходит под действием частиц высокой энергии;

- протекание радиационно-стимулированного процесса формирования упорядоченных в пространстве кластеров (в том числе наноразмерных) при внедрении в аморфные подложки (полимерные слои, пленки  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке) ионов различных элементов. В этом случае удастся получать квантово-размерные упорядоченные структуры, которые уже в настоящее время используются в устройствах нанoeлектроники и нанофотоники.

В качестве примеров реализации квантово-размерных эффектов в нанoeлектронных и нанофотонных устройствах можно сослаться на результаты по созданию люминесцирующих систем с квантовыми точками на базе твердых растворов  $\text{SiGe}$ . Для устройств нанoeлектроники уже сейчас применяются системы с погруженными в пленку  $\text{SiO}_2$  нанокристаллами кремния и германия, которые служат в качестве элементов энергонезависимой памяти с длительным временем хранения и большой скоростью перезаписи информации.

#### 4.7.1. Ионный синтез квантовых $\text{CoSi}_2$ проволок

Среди материалов, используемых в микроелектронике, а в будущем и в нанoeлектронике, особое внимание привлекают к себе силициды металлов из-за высокой проводимости и высокой температурной стабильности. Применение силицидов с сопротивлением в десятки раз меньше сопротивления поликристаллического кремния должно улучшить быстродействие ИС. Для электродов затворов и межсоединений токопроводящих систем силициды также представляются многообещающими материалами вследствие ожидаемой более высокой устойчивости к электромиграции. В настоящее время  $\text{CoSi}_2$  является лучшим материалом среди силицидов, пригодных для применения в субмикронных технологиях, в частности, потому, что постоянные решеток  $\text{Si}$  и  $\text{CoSi}_2$  практически совпадают. Поэтому для приборных приложений достаточно важным является ионно-стимулированное формирование наноразмерных структур на поверхности кремния, имплантированного ионами  $\text{Co}^+$ , представляющих собой совокупность параллельно расположенных линейчатых

образований  $\text{CoSi}_2$ , экспериментально наблюдавшихся многими исследователями.

Ионный синтез слоев переходных металлов (Ni, Cr, Co, Mn, Ti, Pt, Pd, Mo, W) исследован и реализован в различных технических вариантах, включая прямую имплантацию ионов металла в кремниевую подложку, вбивание атомов металла из нанесенной на поверхность пластин Si металлической пленки путем облучения ее ионами, а также вбивание нейтрального по электрической активности в кремнии вещества ( $\text{Si}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ), либо вещества, образующего легированный слой под пленкой формируемого силицида.

Впервые скрытые монокристаллические слои  $\text{CoSi}_2$  были получены на кремниевой (100) подложке. Имплантация ионов  $\text{Co}^+$  (облучение при  $350^\circ\text{C}$ ), многоступенчатый отжиг дали возможность синтезировать монокристаллический скрытый слой однофазного силицида (дисилицида) кобальта с резкими границами профиля распределения силицида и электрофизическими свойствами, позволившими использовать его в различных современных приборных применениях. Например, такой слой (толщиной  $\sim 70$  нм) может быть вполне пригоден для создания транзистора с металлической базой, скрытых коллекторных контактов в скоростных биполярных транзисторах, а также системы межсоединений в сверхскоростных интегральных схемах. В последнем случае потребовалось использовать имплантацию ионов  $\text{Co}^+$  с энергией  $1,5$  МэВ и дозой  $8,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , чтобы после отжига при  $1100^\circ\text{C}$  (1 час) получить совершенные по структуре слои  $\text{CoSi}_2$  толщиной  $300$  нм под микронным слоем кремния.

В ряде работ методом сканирующей туннельной микроскопии исследовались процессы самоорганизации приповерхностного слоя кремния, модифицированного облучением высокоэнергетическими ионами  $\text{Co}^+$  в зависимости от плотности ионного тока. Облучение исходного кремния ионами  $\text{Co}^+$  с  $j_{\text{Co}} = 5 \text{ мкА/см}^2$  делает поверхность более шероховатой без видимых признаков самоорганизации поверхности. При увеличении  $j_{\text{Co}}$  до  $15 \dots 30 \text{ мкА/см}^2$  поверхность становится более гладкой и шероховатость уменьшается в  $2 \dots 3$  раза в сравнении с шероховатостью кремния при об-

лучении с  $j_{\text{Co}} = 5 \text{ мкА/см}^2$ . При этом на поверхности появляются самоподобные (квазитоочечные) элементы, ориентированные друг относительно друга. Судя по высокому подобию этих элементов, они, возможно, являются местами выхода точечных дефектов на поверхности, которые декорируются пленкой адсорбата. При дальнейшем увеличении  $j_{\text{Co}}$  до  $100 \text{ мкА/см}^2$  самоорганизация поверхности вдоль выделенного направления сохраняется, но при этом значительно, в 20 ... 30 раз, увеличивается шероховатость поверхности, и характерные латеральные размеры элементов поверхности увеличиваются на порядок. Таким образом, образуются вытянутые (шнурообразные) структуры. Следует отметить, что при таких плотностях ионного тока формируемая фаза дисилицида кобальта выходит на поверхность и, что наиболее вероятно, участвует в образовании шнуроподобных структур. После первоначального травления поверхности, нагретой в течение 1 с и протравленной в течение 1 мин в  $\text{HBF}_4$ , при СТМ-исследовании не было выявлено ни самоподобных, ни самоупорядоченных структур. Но при дальнейшем травлении в течение 20 мин в  $\text{HBF}_4$  вновь проявляются самоорганизованные и самоподобные структуры, что свидетельствует о наличии таких структур в объеме.

Относительно природы самоорганизованных и самоподобных структур можно сделать предположение, что их возникновение связано с перестройкой собственной структуры поверхности кремния при участии радиационных дефектов. Возникновение самоорганизованных протяженных структур, по-видимому, связано с выходом на поверхность синтезированной фазы дисилицида кобальта, которая принимает участие в формировании таких структур. Авторы одной из работ предположили, что кластеры  $\text{CoSi}_2$  растут в форме квадрата до тех пор, пока они не превосходят величины  $e a_0$ , где  $e$  — основание натурального логарифма,  $a_0$  — размер, соответствующий минимальной энергии кластера, что согласуется с теоретическими данными. Когда это происходит, кластер начинает одновременно увеличивать свою длину и уменьшать ширину обратно до значения  $a_0$  (67 нм на  $\text{Si}(100)$ ). Это свидетельствует о том, что сформированные силициды пере-

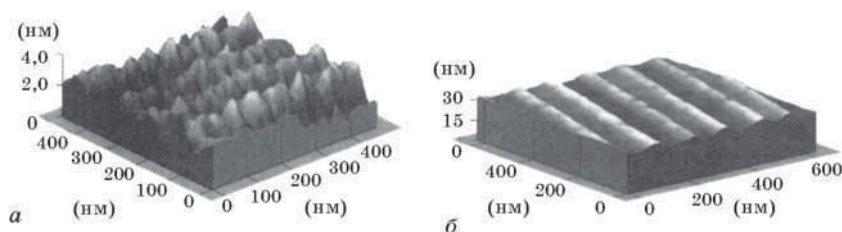
страиваются для уменьшения ширины. Следует учесть, что размер формируемого кластера является прямым результатом учета различных энергий межфазного взаимодействия между кластером и поверхностью подложки. На ширину шнура, которую пытается достигнуть кластер, могут влиять несколько факторов. Изменение материала или ориентации поверхности может повлиять на величину  $a_0$ . Чтобы получить рост самоорганизованной квантовой проволоки,  $a_0$  должно быть значительно уменьшено. Когда размер кластера начинает превосходить определенное критическое значение, происходит самоорганизация кластера в шнурообразную структуру с предопределенной шириной  $a_0$ . На значение  $a_0$  могут влиять такие параметры, как высота кластера и поверхность раздела, формируемая кластером и подложкой. По мнению многих авторов упорядоченная система параллельно расположенных линейных структур, состоящих из дисилицида кобальта, может рассматриваться как система квантовых проволок.

#### 4.7.2. Самоорганизованные квантовые точки $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ , полученные методом ионного синтеза

Исследованию процессов формирования упорядоченных систем кластеров на поверхности кремниевой пластины, где высаживаются слои Ge в установках молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), посвящено большое число работ, где не только подробно исследованы зависимость размеров, формы, плотности массива кластеров от условий формирования, но также и проверены возможности реализации в них квантово-размерных эффектов и предложен механизм их образования. Тем не менее законченной теории упорядочения систем кластеров при гетероэпитаксиальном росте пока не существует.

Напомним здесь лишь основные моменты, связанные с механизмом формирования таких структур на поверхности кремниевой пластины при использовании метода МЛЭ либо ГФЭ МОС и проиллюстрированные на рис. 4.7 и 4.26. Как видно из рисунков, кластеры, способные обладать возможностью реализации квантово-размерных эффектов, образуются только при нанесении Ge толщиной менее 10 монослоев



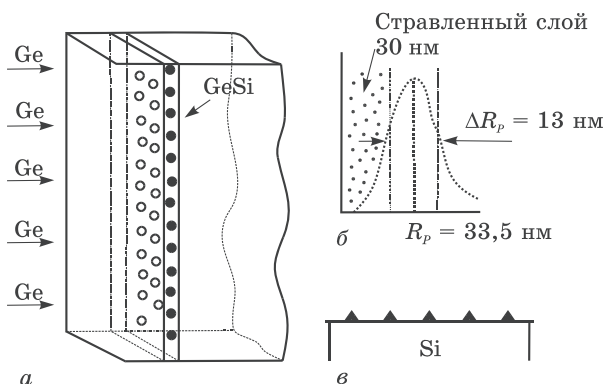


**Рис. 4.26.** Трехмерное АСМ-изображение начальной стадии формирования самоорганизованных проволок Ge на подложке Si(111): *a* — с 7 монослоями Ge, *б* — с 10 монослоями Ge

(от 3 до 7). При увеличении толщины слоя Ge формируются сплошные структуры. В первом случае релаксация упругих напряжений идет за счет формирования кластеров, во втором — механизм релаксации определяется формированием дислокационной структуры. Это важное обстоятельство следует учитывать при рассмотрении особенностей формирования имплантированных квантовых точек в системе SiGe.

Имплантация ионов  $\text{Ge}^+$  с дозой  $D \sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$  проводилась в пластины кристаллического кремния  $p\text{-Si}$  ориентации (111) на сильноточном ускорителе в двух режимах: 1) с энергией ионов 50 кэВ, проецированный пробег при этом был равен  $R_p = 35,5 \text{ нм}$ , а толщина скрытого слоя —  $\Delta R_p = 13 \text{ нм}$ , 2) с энергией 150 кэВ,  $R_p = 89 \text{ нм}$ ,  $\Delta R_p = 30,6 \text{ нм}$ . Схема эксперимента приведена на рис. 4.27. Отжиг проводился при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  в течение более 15 минут. Топографию поверхности изучали на атомно-силовом микроскопе. Для исследования формы наноразмерных структур и элементного состава поверхность образцов обрабатывали раствором КОН (33%) в течение 25 с при  $100^\circ\text{C}$ , что позволило выявить области с максимальным содержанием германия.

Химическое травление поверхности исследуемых образцов выявило упорядоченную по размерам структуру, рельеф которой обусловлен различной скоростью травления кремния и германия (германий в указанных выше условиях травится медленнее). Обнаруженная с привлечением методов АСМ структура состоит из областей, латеральные размеры

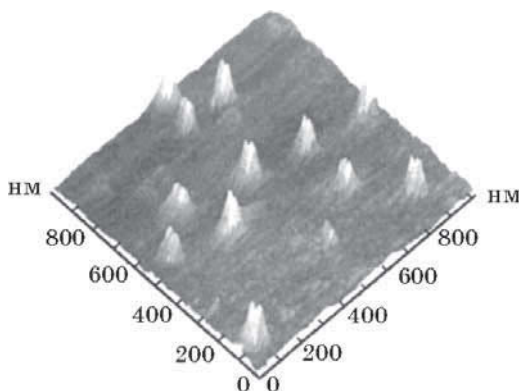


**Рис. 4.27.** Схема ионного синтеза квантовых точек GeSi: *а* — схема эксперимента, *б* — распределение Ge после имплантации и отжига, *в* — схематическое изображение поверхности после травления

которых составляют  $(50 \pm 10)$  нм, а высота — от 5 до 10 нм (рис. 4.28). С помощью метода электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) с высоким пространственным разрешением был определен элементный состав подобных областей. Оказалось, что концентрация атомов Ge в них на 10 ... 12% выше, чем в окружающем твердом растворе  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (вне такой области), и составляет  $x \approx 0,3$ .

Исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) показало, что в спектре отсутствуют пики, ответственные за механические напряжения как в Si, Ge, так и в твердом растворе  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ . Это говорит о том, что слой твердого раствора  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  не напряжен и, следовательно, появление областей, обогащенных германием, обусловлено релаксацией упругих напряжений.

В спектрах ФЛ (возбужденной He-Ne-лазером с  $\lambda = 632,8$  нм и  $P = 20 \text{ мВт/см}^2$ ), полученных при различных температурах, присутствуют два основных пика — на длинах волн  $\lambda = 1124$  нм (1,1 эВ,  $T = 11 \dots 30 \text{ К}$ ) и  $\lambda = 1530 \dots 1540$  нм (0,794 ... 0,805 эВ,  $T = 11 \dots 300 \text{ К}$ ), соответствующих в первом случае бесфононной линии излучения кремния и во втором — излучению квантовых точек  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ . Свидетельством того, что пик ФЛ в области  $\sim 1540$  нм обусловлен излучением упорядоченных квантовых точек, является зависимость его интенсивности от температуры. При нагревании образца интенсивность пика в области  $\sim 1540$  нм уменьшается, что свидетельствует о термической деградации квантовых точек.



**Рис. 4.28.** АСМ-изображение областей, обогащенных германием, в образце SiGe. Доза облучения  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

доченных квантовых точек  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ , служит тот факт, что для твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  с  $x = 0,2 \dots 0,3$  он должен был бы располагаться на длинах волн  $\lambda = 1252 \dots 1310 \text{ нм}$ . Кроме того, интенсивность излучения в области 0,8 эВ значительно выше, чем в области 1,1 эВ, и регистрируется в образце с дозой имплантации  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  даже при температурах выше комнатной, а полуширина данного пика фотолюминесценции составляет ~61 мэВ.

Релаксация упругих напряжений в слое SiGe в процессе его отжига привела, по всей вероятности, к упорядочению областей с повышенной концентрацией атомов германия и к формированию квантовых точек, что и обусловило подобную интенсивность сигнала ФЛ.

В рамках модели, основанной на приближении эффективной массы, был оценен средний размер квантовой точки, который оказался равным  $\sim(7,2 \dots 7,3) \text{ нм}$ , что с хорошей степенью точности совпадает с результатами, полученными с помощью АСМ.

Возникновение упорядоченных областей с повышенным содержанием германия можно объяснить, по крайней мере, с учетом двух подходов.

1. Несоответствие периодов кристаллических решеток кремния и германия, составляющее  $\sim 4\%$ , является причиной возникновения в структуре SiGe значительных упругих напряжений, релаксация которых при определенных условиях (толщина слоя, условия получения и др.) происходит за счет генерации дислокаций. Поля упругих напряжений, возникающие вокруг дислокаций несоответствия, и их взаимодействие приводят к перераспределению и пространственному упорядочению дислокаций. Пространственно упорядоченные дислокации являются центрами геттерирования германия, что, в свою очередь, приводит к периодическому распределению областей с его повышенным содержанием — квантовых точек.
2. С другой стороны, можно предложить альтернативный подход к объяснению наблюдаемого явления. При этом следует обратить внимание на то, что при выращивании квантовых точек SiGe методом МЛЭ такие точки возникают в интервале толщин слоя германия 3 ... 8 атомных слоев. Если сравнить с этим ширину области, обогащенной атомами германия из ионного пучка (в рассматриваемом случае), то окажется, что толщина этого слоя сравнима с толщиной пленки при образовании квантовых точек при росте в случае МЛЭ. При этом представляется достаточно резонным предположить, что и в случае формирования кластеров при внедрении германия из ионного пучка механизм формирования кластеров близок к вышеупомянутому. Прямая проверка как в слое, так и в прилежащих слоях кремния дислокационной структуры не выявила, это означает, что напряжения в узком слое, насыщенном имплантированными атомами Ge, могут релаксировать по механизму образования кластеров. Отметим, что при внедрении в кремний ионов  $P^+$  в имплантируемом слое наблюдается дислокационная структура. Подобная дислокационная структура является характерной и проявляется практически во всех случаях при внедрении различных ионов в кремниевую подложку. Имплантация ионов  $Ge^+$  является исключением.

Таким образом, использование ионной модификации материалов и ионного синтеза для формирования наноразмерных элементов и структур является, по-видимому, одним из наиболее перспективных технологических подходов к решению задач нанoeлектроники вопреки распространенному мнению, что радиационные процессы вообще и ионная бомбардировка в частности не применимы для формирования наноразмерных (квантово-размерных) систем, поскольку процесс сопровождается генерацией радиационных дефектов. Имеющаяся в литературе достоверная информация показывает, что радиационные процессы — эффективный технологический инструмент для нанотехнологии с учетом позитивной роли радиационных дефектов, способных участвовать в процессах самоорганизации структур с желаемыми свойствами.

#### 4.8. Примеры приборов на квантовых точках

*Полевой транзистор на основе гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками в канале.* При решении проблемы создания нанотранзисторов основные усилия направлены на формирование в канале транзистора квантовых точек. Это обстоятельство позволяет в полной мере реализовать преимущества квантовых и одноэлектронных эффектов, таких как туннелирование, размерное квантование энергетического спектра носителей заряда и кулоновская блокада, присутствующих электронным элементам нанометрового масштаба.

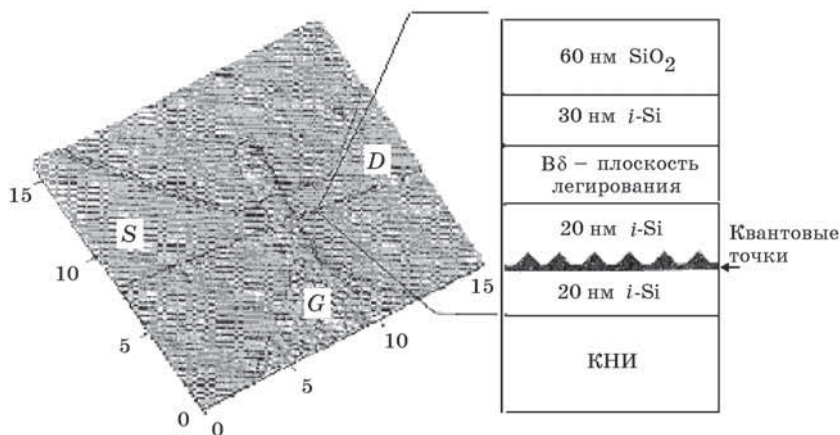
Для того чтобы обеспечить работу квантового транзистора при комнатной температуре, необходимо, чтобы размеры КТ не превышали 10 нм. Это обстоятельство в значительной мере ограничивает возможность применения традиционных литографических технологий для создания КТ столь малых размеров.

Самоорганизующиеся наноструктуры Ge/Si с размерами нанокластеров Ge порядка 10 нм и менее, спонтанно формирующиеся в результате снятия напряжений в растущей напряженной гетеросистеме без каких-либо литографических процессов, позволяют направленно формировать канал

транзистора с заранее заданными и контролируемыми размером и числом квантовых точек.

Для создания полевого транзистора на основе гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками в канале сотрудники Института физики полупроводников Сибирского отделения РАН в качестве исходного материала использовали пластины «кремний на изоляторе» (КНИ), приготовленные методом ионного внедрения кислорода в кремниевую пластину *p*-типа проводимости. Толщина отсеченного кремниевого слоя составляла 150 нм. Перед проведением процесса МЛЭ отсеченный кремниевый слой утонялся путем повторяющегося термического оксидирования в сухом кислороде при  $T = 1075^\circ\text{C}$  и последующего процесса жидкостного травления оксида в растворе плавиковой кислоты. Окончательная толщина слоя кремния составила 40 нм.

После удаления  $\text{SiO}_2$  был выращен с помощью МЛЭ при температуре  $800^\circ\text{C}$  буферный слой нелегированного кремния толщиной 20 нм, после чего температура понижалась до  $300^\circ\text{C}$  и осаждался Ge в количестве восьми монослоев. Скорость осаждения составляла 0,3 нм/с для Si и 0,03 нм/с для Ge. Сформированные таким образом нанокластеры Ge имели форму пирамид со средними размерами основания 10 нм и высотой  $\sim 1$  нм. Плотность точек составляла  $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Далее германий заращивался слоем кремния толщиной 20 нм при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Чтобы квантовые точки германия обеспечить дырками, в структуру вводился  $\delta$ -легированный бором слой кремния, который покрывается слоем *i*-Si толщиной 30 нм. Канал был сформирован с помощью фотолитографии. Электроды истока и стока были изготовлены из Al, напыленного и термообработанного при  $450^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Затем плазмохимическим методом был осажден слой  $\text{SiO}_2$  толщиной 60 нм в качестве подзатворного диэлектрика, и, наконец, был сформирован затвор из Al шириной 4 мкм и длиной 1 мкм. Также было изготовлено несколько транзисторов с шириной канала  $W$  от 2 до 1 мкм. Полагая плотность квантовых точек однородной (величиной  $4000 \text{ мкм}^{-2}$ ), площади затворов разных транзисторов содержали от 400 до



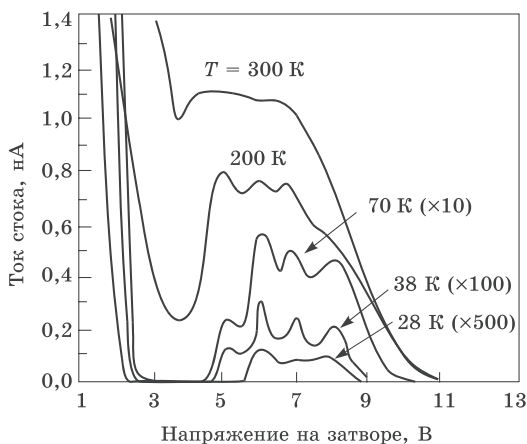
**Рис. 4.29.** АСМ-изображение и поперечное сечение канала транзистора.

Исток, сток и затвор обозначены соответственно как *S*, *D* и *G*.

Размеры указаны в микрометрах

4000 активных квантовых точек. Концентрация дырок в  $\delta$ -легированном бором слое кремния была достаточна, чтобы заполнить (после пространственного переноса) все состояния зоны дырок в Ge-островках и заселить двумерные состояния в смачивающем слое германия. В результате найдено, что проводимость канала при нулевом напряжении на затворе имеет неактивационный характер и очень слабо зависит от температуры. АСМ-изображение транзистора показано на рис. 4.29.

На рис. 4.30 показаны типичные стоко-затворные ВАХ транзистора с квантовыми точками и затвором 1 мкм, измеренные при различных температурах и фиксированном напряжении на стоке, равном 5 мВ. Когда к затвору прикладывается положительное напряжение, канал обедняется и ток между истоковым и стоковым контактами подавляется. Выше порогового напряжения  $U_{\text{пор}} \approx 4\text{ В}$  состояния глубоких дырок в квантовых точках приходят в резонанс с энергией Ферми и ток начинает осциллировать. При комнатной температуре при  $U_g$  около 6 В на ВАХ четко виден всплеск тока. Когда температура уменьшается, после начала проводимо-



**Рис. 4.30.** Стоко-затворные характеристики транзистора при различных температурах

сти появляются 4 хорошо выраженных эквидистантных пика при напряжениях на затворе, разделенных интервалами  $\Delta U_g \approx 1,1$  В. Число и относительное положение пиков хорошо воспроизводится при разных циклах охлаждения и для различных образцов подобных размеров. Очень похожую тонкую структуру, содержащую 4 максимума, разделенных энергией кулоновской блокады  $E_C$ , наблюдали в спектре диодов Шоттки с германиевыми самоформирующимися квантовыми точками на Si-основе и в стоко-затворных вольт-амперных характеристиках кремниевого полевого транзистора с германиевыми квантовыми точками размером 100 нм. Энергия заряжения точек ( $E_C$ ) может быть определена из выражения  $E_C = \eta l \Delta U_g$ , где коэффициент модуляции затвора  $\eta$  связывает напряжение затвора с энергией дырок внутри точек. Этот коэффициент может быть вычислен из температурной зависимости полной ширины на половине высоты максимума ( $FWHM$ ) токовых пиков, которая для одной точки, показывающей осцилляции кулоновской блокады, должна иметь уширение с изменением температуры как  $3,5kT/(\eta e)$ , где  $k$  — постоянная Больцмана. Путем измерения  $FWHM$ , усредненной в пределах четырех пиков, как



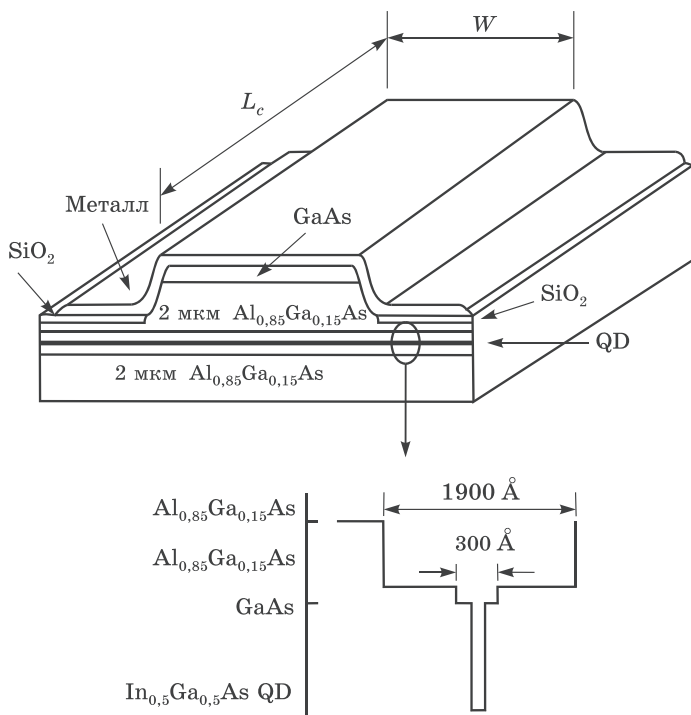
функции температуры, получаем  $\eta = (3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ , с остаточной  $FWHM U_0 = 0,49 \pm 0,05$  В, которая является результатом статистической флуктуации размеров точек и кулоновских потенциалов из-за случайно распределенных заряженных квантовых точек в ансамбле точек. Основанная на этих вычислениях оцененная энергия заряжения составляет  $43 \pm 3$  мэВ. Энергия разупорядочения (флуктуации)  $E_d$  в ансамбле точек может быть найдена из остаточной  $FWHM$  на основании выражения  $E_d = \eta e U_0$ . Для  $U_0 = 0,49 \pm 0,05$  В и  $\eta = (3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  получаем  $E_d = 19 \pm 3$  мэВ.

Таким образом, был продемонстрирован МОП-транзистор с активным каналом, содержащим  $\sim 10^3$  самоорганизованных германиевых квантовых точек на кремнии. Ток стока показывает осцилляции кулоновской блокады даже при комнатной температуре. Механизм переноса заряда в канале транзистора идентифицируется как скачки между ближайшими соседями (между германиевыми квантовыми точками) с типичной энергией прыжка, определяемой флуктуациями в ансамбле квантовых точек.

**Лазеры на квантовых точках.** Работа лазера основана на наличии дискретного спектра уровней, между которыми могут происходить индуцированные электронные переходы. Сконструировано множество наномасштабных лазеров на квантовых ямах, квантовых проволоках. В них электроны проводимости локализованы на дискретных энергетических уровнях в одном или двух измерениях соответственно.

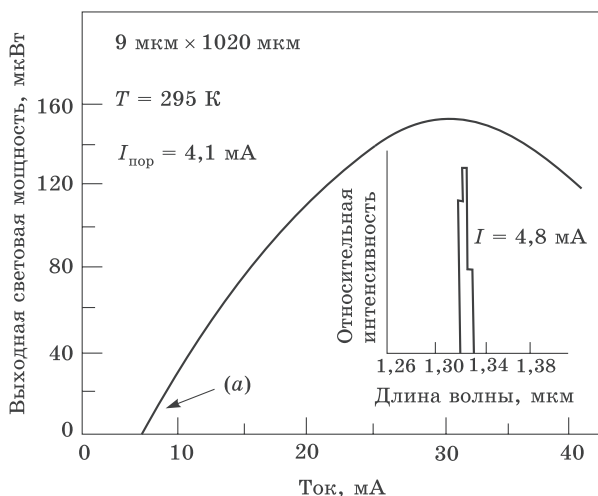
Для работы обычного лазера необходимо наличие среды, содержащей атомы с дискретными уровнями энергии, между которыми могли бы происходить электронные переходы, а также механизма создания инверсной заселенности уровней, при которой на более высокоэнергетичном уровне накапливается большее количество электронов, чем находится на уровне, лежащем ниже. В описываемом ниже лазере квантовые точки играют роль активных атомов.

На рис. 4.31 показана схема конструкции лазера на квантовых точках на основе диода, выращенного на подложке из GaAs (подложка на рисунке не показана). Верхний металлический слой контактирует с лежащим под ним слоем арсени-



**Рис. 4.31.** Схематическое изображение лазера на квантовых точках в ближнем ИК-диапазоне. Внизу показаны детали структуры области 190-нанометрового волновода, находящегося между слоями Al<sub>0,85</sub>Ga<sub>0,15</sub>As и содержащего 12 монослоев In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As квантовых точек (обозначенных QD), генерирующих лазерное излучение

да галлия. Между этим верхним контактом и не показанной снизу подложкой находится пара обкладок толщиной 2 мкм из Al<sub>0,85</sub>Ga<sub>0,15</sub>As, а между ними расположен волновой канал толщиной 190 нм из Al<sub>0,05</sub>Ga<sub>0,95</sub>As. Этот волновод играет роль проводника излучаемого света к выходным окнам на границах структуры. Посредине волновода (темная горизонтальная полоса на рисунке, помеченная QD) находится слой GaAs толщиной 30 нм, в котором лежат 12 монослоев квантовых точек из In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As с концентрацией  $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Ниже рисунка более подробно показана структура волно-

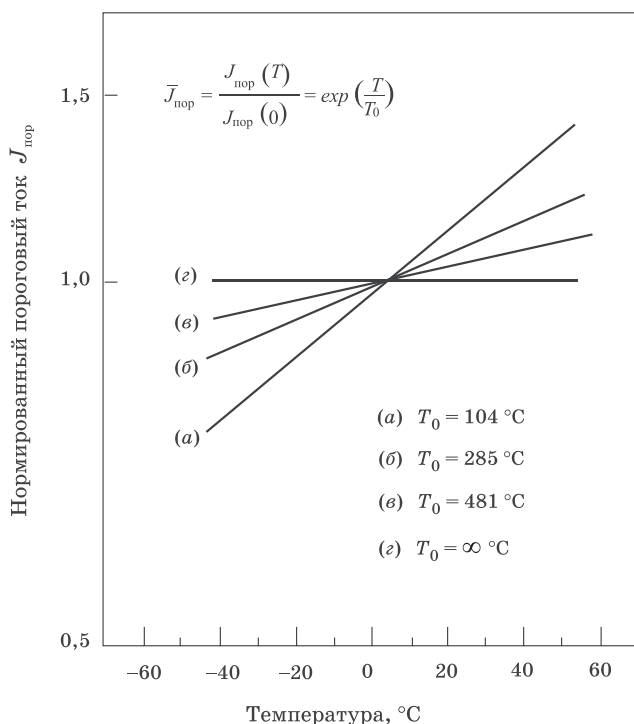


**Рис. 4.32.** Зависимость выходной мощности в ИК-диапазоне от тока для лазера на квантовых точках, показанного на рис. 4.31, в режиме непрерывной генерации и излучения через боковую грань при комнатной температуре

вода. Длина  $L_c$  может меняться от образца к образцу в диапазоне от 1 до 5 мм, а  $W$  — от 5 до 60 мкм. Торцы лазера покрыты высокоотражающим ( $> 95\%$ ) слоем из  $\text{ZnSe}/\text{MgF}_2$ , возвращающим большую часть излучения для усиления вынужденной генерации. Свет покидает лазер через боковые стороны структуры.

Зависимость выходной мощности лазера от протекающего тока в непрерывном режиме излучения при комнатной температуре показана на рис. 4.32 (для образца размерами  $L_c = 1,02 \text{ мм}$  и  $W = 9 \text{ мкм}$ ). При силе тока немного выше порогового значения 4,1 мА, отмеченного на рисунке стрелкой (a), излучение лежит в ближней ИК-области на длине волны 1,32 мкм (см. врезку на рис. 4.32). Пороговая плотность тока резко возрастает при температуре выше 200 К.

Теоретические исследования проблем, связанных с температурной зависимостью порогового тока лазеров на квантовых проволоках и квантовых точках, указывали на ослабление температурной зависимости плотности порогового



**Рис. 4.33.** Нормированные температурные зависимости порогового тока для различных ДГС-лазеров: *а* — объемных, *б* — с квантовыми ямами, *в* — с квантовыми проволоками, *г* — с квантовыми точками

тока для лазеров на квантовых проволоках по сравнению с лазерами на квантовых ямах и объемном материале и на полную температурную стабильность для лазеров на квантовых точках. Это хорошо видно из рис. 4.33, на котором представлены температурные зависимости порогового тока для лазеров на основе двойной гетероструктуры (ДГС). Заметим, что полная температурная стабильность порогового тока лазера имеет место для идеальных полупроводниковых квантовых точек, которые, подобно атому, имели бы энергетический спектр, описываемый  $\delta$ -функцией. Для наиболее полной реализации преимуществ этого подхода необходимо создать, как уже отмечалось ранее, плотный и

однородный массив проволок и точек, иначе неоднородное уширение может свести на нет достоинства структур пониженной размерности. Такие наноструктуры должны иметь размеры в диапазоне нескольких нанометров, чтобы обеспечить энергетические зазоры между подуровнями электронов и дырок порядка нескольких  $kT$  при комнатной температуре. Тогда такие наноприборы будут устойчиво работать при комнатной температуре.

### 4.9. Сборка наноструктур под влиянием механического напряжения

Объединение физических методов сборки (типа «сверху-вниз») с химическими или биологическими методами (типа «снизу-вверх») может стать основой для изготовления и соединения проводов и переключателей в нанотехнологии. В качестве примера такого объединения на рис. 4.34 схематически показана сборка под влиянием механического напряжения, при которой физический процесс «сверху-вниз» (литографически сформированная структура поверхности) объединен с химическим процессом сборки «снизу-вверх» (механическое напряжение и осаждение, контролируемое составом). В более общем плане такая технология позволит связывать функциональные характеристики наносимой

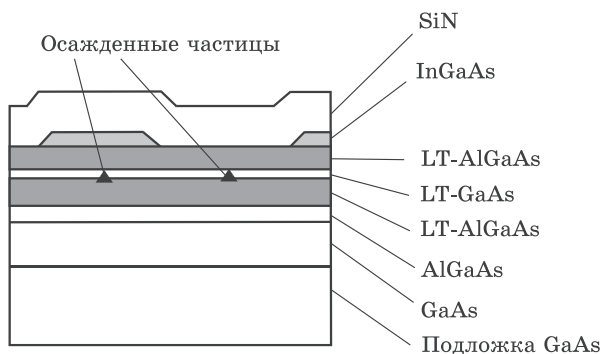


Рис. 4.34. Сборка под влиянием механического напряжения

матрицы с функциональными характеристиками подложки. На приведенном рисунке показано формирование под влиянием механического напряжения полупроводниковой гетероструктуры AlGaAs/GaAs из осажденных соединений мышьяка. Горизонтальное положение частиц осадка размером 20 нм регулируется поверхностными зажимами (размером 200 нм); вертикальное положение ограничивается слоем GaAs толщиной 10 нм. В результате сборки в этом слое образуются одномерные ряды из близко расположенных частиц осадка.

#### 4.10. Автоматическая сборка наноструктур

Наночастицы можно достаточно точно и надежно установить в требуемых положениях на плоскости, используя щуп АСМ в качестве автоматического устройства (робота). Такой автоматизированный микроскоп сперва получает исходную картину случайного распределения частиц в динамическом (неконтактном) режиме, а затем перемещает каждую частицу, устанавливая ее на нужном месте с коррекцией положения по сигналу обратной связи. Уже удалось показать потенциальную применимость наноманипулирования для производства нанокompакт-дисков с использованием кода ASCII. Плотность записи информации на этих новых типах устройств памяти на несколько порядков величины выше, чем у существующих компакт-дисков. Показана также возможность манипулирования наночастицами в атомно-силовых микроскопах при комнатной температуре в атмосферном воздухе и в жидкостях. Возникающие при этом структуры можно связывать химически (используя в качестве связующего дитиоды или ДНК) и получать более крупные нанокompоненты, которые путем манипулирования можно объединять дальше. Конечно, такая автоматическая сборка при использовании стандартного атомно-силового микроскопа с одним щупом имеет очень низкую производительность и пригодна главным образом для изготовления шаблонов. Для крупномасштабного производства требуется применение матриц из многих параллельных щупов, которые уже разрабатываются в некоторых лабораториях.

### 4.11. Управляемая ДНК-сборка наноструктур

Различные технологии с использованием ДНК-чипов и ДНК-микроматриц могут сразу же найти применение в исследованиях по генетике и диагностике, а также сыграть важную роль в организации нанотехнических производств. ДНК-чипы и ДНК-матрицы представляют собой разнообразные устройства, в которых различные цепи ДНК закреплены в микроскопическом формате на твердотельном носителе (стекло, кремний, пластик и т. д.). ДНК-матрицы могут включать от 100 до 100 тысяч различных сайтов (малых участков) ДНК на поверхности чипа. В зависимости от типа чипов размер этих сайтов может меняться в пределах от 10 мкм (возможно закрепление и более мелких сайтов) до свыше 100 мкм, причем каждый сайт содержит от  $10^6$  до  $10^9$  аминокислотных последовательностей ДНК. Если любая из последовательностей комплементарна последовательностям на матрице, происходит гибридизация, и неизвестная последовательность определяется по ее положению на матрице. Производимые устройства с ДНК-чипами уже используются в исследованиях геномов, фармакогенетике, разработке новых лекарств, анализе генов, судебно-медицинской практике, а также диагностике инфекционных, наследственных и раковых заболеваний. Новые поколения электронно-активных микроматриц ДНК, которые создают регулируемые электрические поля на каждом сайте, перспективны для организации нанопроизводства. Такие активные микроэлектронные устройства способны переносить заряженные молекулы (ДНК, РНК, белки, ферменты), наноструктуры, клетки и частицы микрометрового размера с заданного сайта на поверхность устройства или наоборот. При проведении реакции гибридизации ДНК такие устройства создают электрические поля, направляющие самосборку молекул ДНК на определенных сайтах поверхности чипа. Эти активные устройства служат основой для объединения молекул ДНК в более сложные трехмерные структуры.

Молекулы ДНК сами по себе проявляют способность к самосборке и могут быть модифицированы различными молекулярными электронными или фотонными агентами. Молеку-



Рис. 4.35. Управляемое создание наноструктур на чипах

лы ДНК могут быть присоединены к более крупным наноструктурам, включая металлические и органические частицы, углеродные нанотрубки, микроструктуры и кремниевые поверхности. В принципе, активные микроэлектронные матрицы и ДНК-модифицированные компоненты позволяют ученым и инженерам осуществлять самосборку двумерных и трехмерных молекулярных электронных схем и устройств на заданных участках более крупных кремниевых или полупроводниковых структур (рис. 4.35). Таким образом, технология электронно-управляемой ДНК самосборки имеет широкую область возможных применений. В ближайшем будущем она может быть использована для изготовления фотонных и микроэлектронных устройств, а в дальней перспективе — для нанопроизводства молекулярных электрических цепей и устройств.



# **5. Искусственное наноформообразование**

## **5.1. Напряженные полупроводниковые гетероструктуры и изготовление из них нанотрубок**

Проблема создания и исследования наноструктур с контролируемыми размерами и заданными свойствами входит в число важнейших технологических проблем, прежде всего потому, что ее решение приведет к революционным изменениям в нанoeлектронике, наномеханике, биологии, медицине, материаловедении и других областях. В настоящее время достигнуты большие успехи в уменьшении размеров активных областей и создании наноструктур. Однако для перехода от микро- к нанoeлектронике недостаточно только уменьшения размеров элементов, необходимо достичь прецизионности в изготовлении этих элементов. Кроме того, нужно иметь в виду, что с уменьшением размеров многие характеристики, играющие ключевую роль в работе приборов микроэлектроники, такие как подвижность электронов и другие, перестают играть свою роль и на первое место выходят совсем другие характеристики — длина волны электрона, длина фазовой когерентности, длина свободного пробега и др. Если в микроэлектронике для переключения прибора из одного состояния в другое требуется прохождение тока из порядка миллиона электронов, то в нанoeлектронике для осуществления переключения будет достаточно одного электрона. Необходим новый подход к созданию действительно квантовых приборов, использующих квантовые явления — резонансное туннелирование, интерференцию электронных волн,

квантование проводимости, кулоновскую блокаду, спиновые явления и т. д.

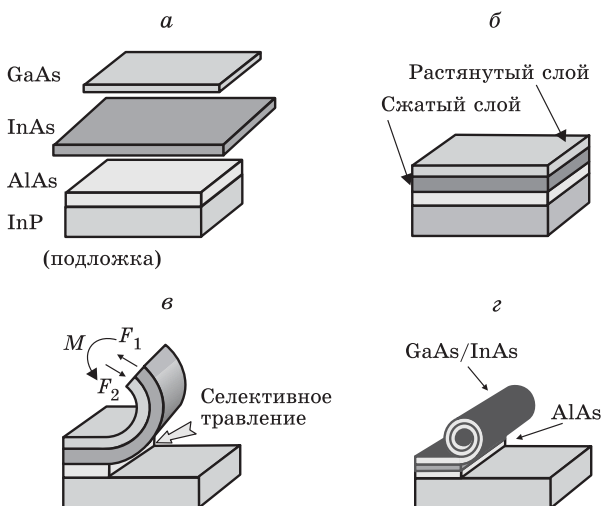
Природа дает прекрасные примеры создания функциональных наноструктур. Примером таких структур являются фуллерены и углеродные нанотрубки. Очевидно, что при наличии развитой технологии твердых тел нельзя ограничиваться только природными нанообъектами, поэтому в последние годы идет активный поиск методов, позволяющих использовать стандартные технологии и процессы самоорганизации для создания твердотельных наноструктур.

Недавно был опубликован метод изготовления полупроводниковых нанооболочек сложной 3D формы, предложенный и реализованный сотрудниками Института физики полупроводников Сибирского отделения РАН. Этим сделаны первые шаги в области прецизионного наноструктурирования, позволяющего достичь молекулярной точности в конструировании трехмерных объектов. В основе метода формирования нанообъектов лежит процесс изгиба и сворачивания освобожденных от связей с подложкой напряженных полупроводниковых пленочных гетероструктур. Заметим, что напряженные пленочные гетероструктуры (а также напряженные сверхрешетки) образуются тогда, когда составляющие эту структуру материалы имеют большое несоответствие параметров решетки (более 1%). Например, для гетеросистемы InAs/GaAs это несоответствие достигает 7,2%. Поэтому создание гетероструктуры на основе этих материалов с когерентными границами сопряжения возможно только тогда, когда толщина InAs на GaAs не будет превышать критическую величину. При этом несоответствие параметров решеток будет аккомодироваться упругой деформацией слоев InAs, а гетероструктура будет напряженной. Предложенным методом можно создать целый класс полупроводниковых наноструктур: трубки, спирали, кольца и т. д. Получены свободные твердотельные нанотрубки с диаметром до 2 нм. Предложены методы направленного сворачивания пленок, позволяющие формировать сложные конструкции, организованные массивы нанотрубок и нанообъектов, которые могут применяться в качестве строительных элементов для создания приборов наноэлектроники, наномеханики.

### 5.1.1. Метод изготовления нанотрубок самосворачиванием полупроводниковых гетерослоев

Сверхтонкие гетероструктуры (с минимальной толщиной в два монослоя) с напряженными слоями можно создать с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Такие освобожденные от подложки структуры самоформируются в нанотрубки диаметром до 2 нм.

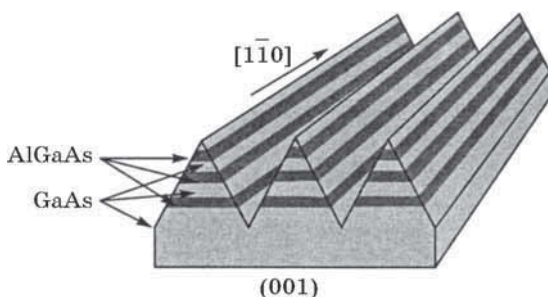
Рис. 5.1 демонстрирует метод формирования нанотрубок на примере полупроводниковой гетеропленки GaAs/InAs с толщиной в два монослоя. Постоянные решеток слоев GaAs и InAs, как уже отмечалось, значительно различаются (7,2%). В процессе эпитаксиального выращивания данных слоев, например, на подложке InP, образуется напряженная гетеро-



**Рис. 5.1.** Схематическая иллюстрация метода формирования нанотрубок: *а* — слои GaAs и InAs с разными постоянными решеток в свободном состоянии (каждый слой содержит два молекулярных монослоя); *б* — слои GaAs и InAs, выращенные на подложке InP [кристаллические решетки тонких слоев подстраиваются под решетку подложки в ходе эпитаксиального роста (условие псевдоморфного роста)]; *в* — изгиб пленки GaAs/InAs при ее освобождении от связи с подложкой после селективного удаления жертвенного слоя AlAs; *г* — самосворачивание пленки GaAs/InAs в трубу-свиток. Масштаб рисунка изменен

пленка, в которой решетки материалов подстраиваются под решетку подложки, и слой InAs оказывается сжат, а слой GaAs растянут (рис. 5.1, *а, б*). При освобождении пленки GaAs/InAs от связи с подложкой межатомные силы будут стремиться увеличить расстояния между атомами в сжатом слое InAs и уменьшить их в растянутом слое GaAs. Возникающие в слоях InAs и GaAs силы межатомного взаимодействия  $F_1$  и  $F_2$  противоположно направлены и создают момент сил  $M$ , изгибающий пленку GaAs/InAs (рис. 5.1, *в*). В результате этого изначально плоская гетеропленка сворачивается в трубку (рис. 5.1, *г*). Для освобождения пленки GaAs/InAs от связи с подложкой использовалось селективное травление жертвенного слоя AlAs, дополнительно выращенного между пленкой и подложкой (рис. 5.1, *в, г*). Этот слой селективно удаляется в слабых растворах плавиковой кислоты, которые не травят GaAs и InAs. Диаметр  $D$  свернутых гетероструктур определяется толщиной сворачиваемой гетеропленки  $d$  и величиной упругих напряжений в ней. В простейшем случае для гетеропленки, состоящей из двух слоев равной толщины,  $D \approx d / (\Delta a / a)$ , где  $\Delta a / a$  — расхождение параметров решеток этих слоев. Высокое качество выращенных методом МЛЭ гетероструктур позволяет получать свернутые гетероструктуры длиной до нескольких сантиметров с гладкими, однородными по толщине стенками.

Экспериментально из пленок InGaAs/GaAs получены трубки с внутренним диаметром от 2 нм до 100 мкм. Расположение, длина и ориентация трубок на подложке задавались изготовлением с помощью литографии исходных мезоструктур различной геометрии (прямоугольников, полосок и т. д.). Область вокруг мезы протравливалась до подложки для обеспечения доступа селективного травителя к жертвенному слою AlAs. В результате селективного травления слоя AlAs напряженная гетеропленка освобождалась от связи с подложкой и сворачивалась в трубку-свиток. Количество витков определялось временем травления AlAs и могло достигать 40. Трубка оставалась закрепленной на подложке в месте, где слой AlAs не был удален. Описываемый метод формирования микро- и нанотрубок может быть применен к полупроводниковым, гибридным, металлическим и диэлектрическим пленкам, технология выращивания которых методами МЛЭ хорошо отрабо-

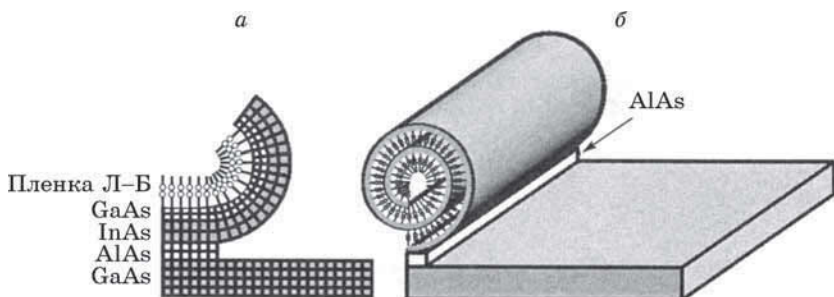


**Рис. 5.2.** Схема многослойной гетероструктуры GaAs/AlGa-s/GaAs/AlGaAs с V-канавками. Боковые стенки канавок содержат полосы GaAs, разделенные полосками AlGaAs. В таких структурах возможна эпитаксия только на полосы GaAs

тана. Имеются данные об изготовлении SiGe/Si-трубок с диаметром от 10 мкм до 10 нм, а также металлических микро- и нанотрубок из Ti/Au-пленок.

Информация о структурном совершенстве и размерах созданных нанотрубок была получена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ). Трубки с небольшим диаметром, сформированные из пленок GaAs/InGaAs толщиной менее 6 монослоев, имеют сплошные монокристаллические стенки с четко регистрируемыми атомными плоскостями, что свидетельствует о сращивании слоев.

Несомненным достоинством развиваемой технологии наноструктур является возможность достижения высокой точности в соблюдении размеров, причем для практических применений важна возможность задания не только диаметра трубок, но и их длины и количества витков. Авторами метода предложен способ, позволяющий задавать эти параметры на стадии молекулярно-лучевой эпитаксии. Монокристаллические нанотрубки с контролируемой длиной были изготовлены на боковых стенках V-канавок (рис. 5.2), полученных с помощью анизотропного травления многослойных структур. Боковые стенки данных канавок содержат прецизионные полосы GaAs, разделенные полосками AlGaAs. В такой структуре полосы AlGaAs покрыты оксидом и эпитаксия возможна только на полосках GaAs. Селективно выращивая на полосках GaAs жертвенный



**Рис. 5.3.** Схема процесса формирования гибридных нанотрубок: *а* — освобождение от связи с подложкой и изгиб исходной гибридной пленки Ленгмюра–Блоджетт (InAs/GaAs); *б* — самосворачивание пленки в рулон. Расстояние между витками рулона задается толщиной пленки Л–Б

слой AlAs и напряженный бислой AlGaAs/GaAs, получаем структуру, пригодную для формирования трубок. Возможны два направления сворачивания выращенных бислойных полосок — вдоль направления V-канавок и поперек. При сворачивании полосок вдоль канавок получится трубка, длина которой равна ширине полоски GaAs. При сворачивании данных полосок в перпендикулярном направлении были получены трубки со строго заданным количеством витков.

Однако не только внутренний диаметр трубки, ее длина и количество витков, но и другие параметры могут быть заданы с высокой точностью до начала сворачивания пленок. На рис. 5.3 схематично иллюстрируется метод, позволяющий создавать периодическую в радиальном направлении структуру с расстоянием между витками, прецизионно задаваемым длиной молекул, формирующих пленку Ленгмюра–Блоджетт (Л–Б). Пленки Л–Б наносились на поверхность исходной структуры стандартным методом. Экспериментально были сформированы гибридные микро- и нанотрубки на основе бислоев InGaAs/GaAs и пленок Л–Б, содержащих 2, 4, 6 и 20 монослоев, каждый толщиной  $3,04 \pm 0,04$  нм. Внутренний диаметр трубки изменялся в диапазоне от 80 нм до 8 мкм.

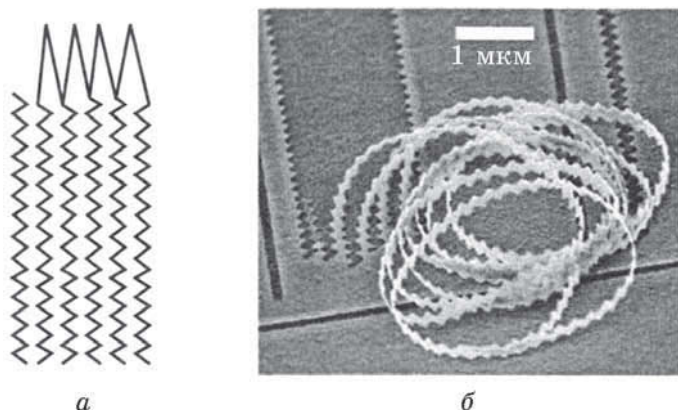
Рассматриваемая технология позволяет формировать самые разнообразные нанобо оболочки с прецизионными разме-

рами (диаметр, длина, толщина): трубки, кольца, спирали, волокна, иглы, структуры с вертикальными стенками, открытые оболочки, а также собирать на их основе сложные функциональные конструкции. Развитие данного метода позволило создать: наногфрированные квантовые системы с прецизионно контролируемыми параметрами, квантовые точки, сверхрешетки, нановолокна и композиционные материалы на их основе, полупроводниковые, металлические, гибридные наноструктуры. Основные достоинства свернутых гетеропленок:

- диаметр  $D$  свернутых гетероструктур задается в процессе МЛЭ исходной структуры с высокой точностью от сотен микрометров до нескольких нанометров; высокое качество гетероструктур, выращенных методом МЛЭ, позволяет получать свернутые гетероструктуры длиной до нескольких сантиметров с гладкими, однородными по толщине стенками;
- свернутые гетеропленки могут быть изготовлены из широкого набора материалов, включая InGaAs/GaAs, SiGe/Si, пленки Ленгмюра–Блоджетт, а также металлы и диэлектрики; кроме того, полученные трубки могут быть заполнены полимерами;
- метод формирования свернутых гетероструктур хорошо стыкуется с технологией изготовления интегральных схем и полупроводниковых приборов;
- физические свойства свернутых гетероструктур определяются на этапе выбора материалов синтезируемой гетероструктуры.

### **5.1.2. Формирование полупроводниковых и металлических нановолокон и спиралей**

Для практических применений в наномеханике, магнитоэлектронике, вакуумной электронике и материаловедении необходимы нановолокна не только из полимеров, но и из полупроводников и металлов. Нановолокна из твердых тел привлекательны, прежде всего, целым рядом важных для практики свойств: высокой электропроводностью (сверхпроводимостью), особыми механическими и магнитными свойствами, термостойкостью, прочностью.



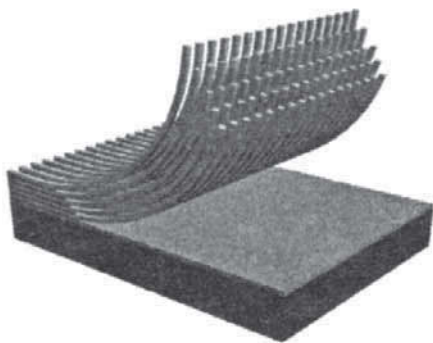
**Рис. 5.4.** Нановолокна, образованные разрезанием тонкой бипленки Si/SiGe (15 нм/5 нм) с помощью электронной литографии:  
*а* — литографическое изображение; *б* — электронно-микроскопическое изображение нановолокон Si/SiGe

Получить нановолокна можно двумя принципиально разными способами. Первый способ предполагает наноструктурирование выращенной тонкой пленки с помощью электронной или механической литографии и ее последующее отсоединение в селективном травителе. Второй предполагает выращивание с помощью селективной эпитаксии массива тонкопленочных нанополосок и их последующее отсоединение от подложки.

Первый способ формирования полупроводниковых нановолокон иллюстрируется на рис. 5.4. В левой части рисунка схематично приведен литографический рисунок, выполненный на тонкопленочной структуре. В правой части демонстрируется электронно-микроскопическое изображение полученных нановолокон. Данные волокна проявляют высокую гибкость и прочность. Попытки сломать это волокно при помощи изгиба не дали результата.

Для получения нановолокон можно использовать многослойные пленки, содержащие до 300 бислоев с компенсированными напряжениями (чередующиеся сжатые и растянутые слои), что позволяет создать плотный массив нановолокон (рис. 5.5).





**Рис. 5.5.** Массив нанопроволок. Процесс формирования массива нановолокон включает в себя литографическое структурирование многослойной структуры и происходящие под действием упругих сил отсоединение и изгиб нановолокон

Для создания металлических нанотрубок и нановолокон по вышеописанному методу необходимо изготовить металлическую бипленку, содержащую сжатые и растянутые слои, а также предусмотреть возможность отсоединения ее от подложки, используя жертвенный слой. Для создания нановолокон можно ориентироваться на дешевый стандартный способ — напыление металлических пленок на подложки большой площади. Известно, что тонкие металлические пленки могут быть созданы либо сжатыми, либо растянутыми, причем величину и знак внутренних напряжений можно задавать во время напыления. Большинство тугоплавких металлов, таких как золото, никель, хром, медь, вольфрам, железо при напылении в чистых условиях на холодную подложку образуют напряженные растянутые пленки. Присутствие примесей при напылении приводит к формированию сжатых пленок. Например, никелевые и титановые пленки, напыленные в вакуумной системе в присутствии кислорода или водорода, являются напряженно-сжатыми. Многообразие металлов с различными химическими свойствами позволяет обеспечить и процесс отсоединения бипленки от подложки, оптимально выбирая материал для жертвенного слоя (травитель жертвенного слоя не должен взаимодействовать с материалом бипленки). Следует заметить, что особых требований

к материалу подложки не предъявляется. Полученные твердотельные нановолокна обладают супергибкостью, прочностью и упругостью. Невозможно разрушить эти волокна, изгибая их. Деформация  $\Delta l/l$ , возникающая в тонкой пленке при ее изгибе, равна  $d/R$ , где  $d$  — толщина, а  $R$  — радиус изгиба. Для того чтобы в результате изгиба пленки возникла деформация, равная 10%, при которой может начаться разрушение, необходимо изогнуть пленку толщиной 1 нм до радиуса порядка 10 нм. Однако столь резкий изгиб невозможно получить в обычных условиях.

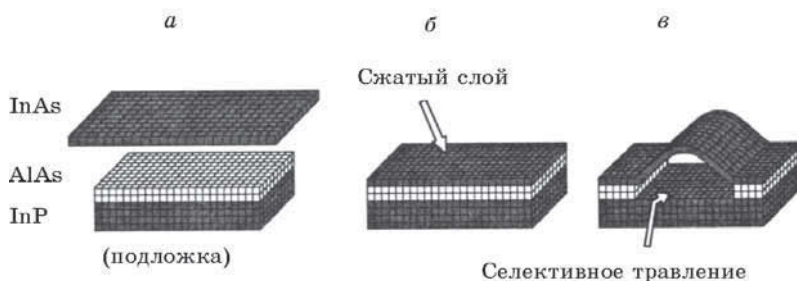
### 5.1.3. Периодические квантовые твердотельные наноструктуры, сверхрешетки из квантовых точек

Достижение прецизионных размеров в квантовых приборах необходимо как для организации массового производства, так и для правильного функционирования приборов, поскольку процессы туннелирования, размерное квантование и другие процессы строго связаны с размерами.

Рассмотрим новый подход к созданию туннельно связанных периодических 3D наноструктур, которые могут рассматриваться как латеральные молекулы из квантовых точек. Подход основан на использовании выращенных с помощью молекулярной эпитаксии напряженных пленок и на процессах самоформирования, происходящих при отсоединении от подложки сжатых пленок.

Упрощенную последовательность формирования выпуклой InAs-пленки, освобожденной от связи с InP-подложкой в локальной области длиной  $L$ , схематично иллюстрирует рис. 5.6. Исходная сжатая пленка при ее освобождении упруго релаксирует, увеличивая свою длину, и выпучивается с амплитудой  $A$ , которая зависит от длины  $L$  и несоответствия постоянных решеток  $\Delta a/a$ :  $A = 1,3L(\Delta a/a)^{1/2}$ , при  $\Delta a/a = 5\%$  амплитуда выпуклой области, на основании теории упругости, составляет треть от длины.

Созданы периодически гофрированные наноструктуры на основе сверхтонких напряженных полупроводниковых пленок и гетеропленок (InAs, InGaAs/GaAs, SiGe/Si). Для достижения прецизионности вводились ограничения на амплиту-



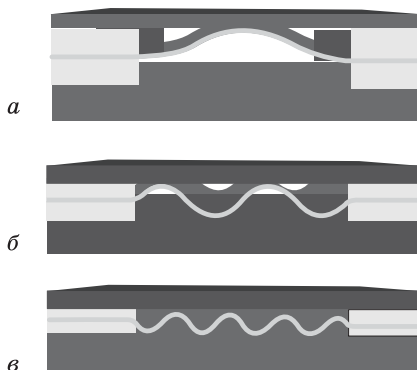
**Рис. 5.6.** Схематическая иллюстрация метода изготовления простейшей тонкопленочной наногофрированной структуры:

*а* — слой InAs в свободном состоянии. Латеральные размеры слоя превышают размеры подложки InP, вследствие того, что постоянная решетки InAs больше постоянной решетки InP; *б* — в гетероструктуре InAs/AlAs/InP решетка InAs продолжает решетку массивной подложки (явление псевдоморфизма), вследствие чего слой InAs сжат; *в* — выпячивание (гофрировка) сжатого слоя InAs в результате упругой релаксации напряжений при его частичном освобождении от подложки

ду гофрировок. Для этого на этапе молекулярной эпитаксии в структуру дополнительно вводятся расположенные выше и ниже на заданном расстоянии от напряженного слоя ненапряженные слои, которые и ограничивают амплитуду (рис. 5.7). Поскольку молекулярная эпитаксия позволяет задавать толщину эпитаксиальных слоев, а следовательно, и расстояние между слоями с атомарной точностью, то получаемые вышеописанным способом гофрировки будут иметь прецизионные амплитуду и период.

Гофрированная пленка — это периодически расположенные локально изогнутые области. При изгибе внешние слои пленки растягиваются, внутренние сжимаются, что существенно изменяет ширину запрещенной зоны в данных областях. Оценить возникающую деформацию  $\varepsilon$  и изменение ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  можно, исходя из простых геометрических соображений. Деформация изогнутой пленки с радиусом изгиба  $R$  равна разности длин внешней и внутренней окружностей

$$(2\pi R_1 - 2\pi R_2) / (2\pi R) = d / R = \varepsilon.$$



**Рис. 5.7.** Структура, в которой напряженный InGaAs-слой выращен между двумя AlAs-слоями (светлые области), подложка и верхний слой — GaAs: *а* — селективное удаление части жертвенных слоев приводит к гофрировке InGaAs-слоя; *б, в* — контролируемое уменьшение расстояния между подложкой и верхним слоем приводит к уменьшению периода и амплитуды гофрировки. Это расстояние, как и механические напряжения в InGaAs-слое, с высокой точностью задается в процессе эпитаксии, что позволяет создавать гофрированные структуры с точно заданными периодом и амплитудой

При этом в тонких пленках деформация может достигать 10%. Такая гигантская деформация существенно изменяет ширину запрещенной зоны в месте изгиба, создавая квантовую яму. Действительно, изменения ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  (в простейшем случае) связаны с деформацией  $\varepsilon$  и величиной деформационного потенциала  $D$  соотношением  $\Delta E = \varepsilon D$ . Оценка  $\Delta E$  в ультратонких пленках дает величину до  $\approx 1$  эВ, т. е. имеющиеся в гофрированных структурах упругие деформации вызывают сдвиги краев зон и приводят к появлению системы потенциальных ям.

Как показали расчеты, при периодах гофрировки меньше 100 нм электронные состояния локализованы в отдельных ямах. При уменьшении периода система может рассматриваться как система взаимодействующих квантовых точек. Энергетическое положение уровней изменяется при изменении толщины и периода гофрировки.

#### 5.1.4. Свойства микро- и наноболочек

Твердотельные материалы при их утонении приобретают новые квантовые и механические свойства, некоторые, например, прямозонные материалы становятся непрямозонными (свободные пленки GaAs толщиной меньше 8 монослоев), а негибкие, хрупкие тела становятся сверхгибкими.

Описанные выше микро- и наноболочки на основе свободных пленок имеют ряд свойств, которые можно использовать для практического применения в устройствах микро- и наноэлектроники и микромеханики. Прежде всего, это значительные механическая прочность и упругость. Так, при сжатии трубок силами, нормальными к оси трубки, сечение трубки принимает форму эллипса. При нагрузке в 10 г на трехвитковую InGaAs/GaAs-трубку диаметром 1 мкм и длиной 100 мкм, изготовленную из пленки толщиной 10 нм, максимальная упругая деформация трубки (отношение приращения горизонтального диаметра к его начальному значению) достигает 35%. Оценка показывает, что плотный массив таких трубок, заполняющий поверхность подложки, может выдержать нагрузку в несколько тонн на квадратный сантиметр.

При формировании нанотрубок открылось интересное их свойство — сращивание при комнатной температуре сворачиваемых слоев пленки с образованием единой монокристаллической стенки. Условиями для такого низкотемпературного бондинга являются: 1) быстрый процесс сворачивания пленки в нанотрубку (~10 с), свободные связи Ga и As не успевают провзаимодействовать с атомами F; 2) малые (меньше 1 нм) расстояния между слоями наматываемой гибкой пленки становятся сравнимы с расстояниями, на которых начинают взаимодействовать атомы со свободными валентными связями.

Полученные по описанному методу оболочки представляют собой изогнутые пленки, что вносит новые аспекты в квантовые свойства и транспорт электронов, а также открывает возможность создания новых приборных конструкций. Поскольку толщина пленок сравнима с дебройлевской длиной электронной волны (~25 нм), то они могут быть представлены как изогнутые волноводы для электронов. Трубки являются также превосходным объектом для изучения

свойств двумерного электронного газа на цилиндрической поверхности, что делает их интересным объектом квантовой физики, а строго периодические гофрированные пленки и двумерные и трехмерные наноструктуры на их основе могут рассматриваться как сверхрешетки и искусственные кристаллы. Наноэлектромеханические системы, основанные на таких сверхгибких системах, могут найти применение в сенсорах. Кроме того, наноразмерные трубчатые и гофрированные системы найдут применение в качестве эффективных полевых эмиттеров в вакуумной электронике.

Большинство рассматриваемых в литературе и создаваемых в настоящее время приборов и устройств на углеродных нанотрубках, безусловно, могут быть реализованы из нанотрубок, изготовленных из полупроводниковых пленок.

Рассмотренные выше методы применимы для абсолютно любых (магнитных, проводящих, монокристаллических и т. д.) материалов.

## **5.2. Репликация наноструктур «формированием» полимеров**

Во многих случаях практическое использование наноструктур зависит лишь от возможности организовать их массовое производство. Недавно было показано, что техника формирования полимеров, которая уже давно применяется при репликации структур микрометровых размеров в различных устройствах (дифракционные решетки, компакт-диски, микроинструменты), пригодна и для производства наноструктур.

При наличии исходной наноструктуры необходимо изготовить форму из эластомера (например, полидиметилсилоксана), которая затем используется для получения реплик (копий) из полимеров, отверждаемых под действием УФ-излучения (например, из полиуретана). Приведенные на рис. 5.8 АСМ-изображения исходной формы и полученной с ее помощью реплики показывают, что в масштабе десятков нанометров можно добиться высококачественного воспроизведения оригинала.

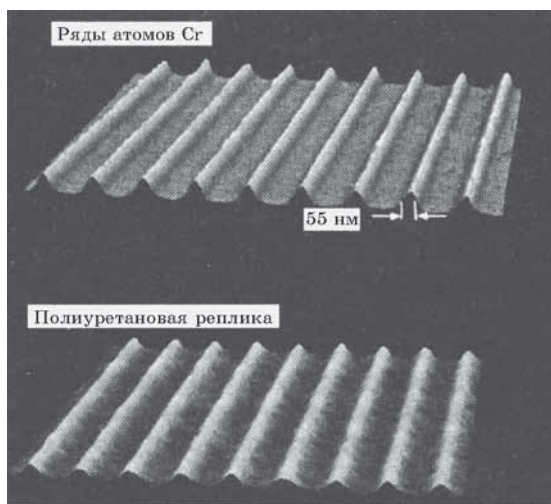


Рис. 5.8. Наноструктура, полученная мягкой литографией

Для демонстрации возможностей репликации в нанотехнологии был использован новый процесс изготовления формы-оригинала, который называется атомным осаждением с лазерной фокусировкой. В этом процессе стоячая волна лазерного излучения образует ряд атомных «микролинз», которые концентрируют атомы хрома в процессе осаждения их на поверхность, создавая наномасштабные объекты по принципу «снизу-вверх», за одну стадию без использования какого-либо резиста.

Репликация хромовой структуры, полученной лазерной фокусировкой, — не единственный пример использования формирования полимеров в наномасштабе. С помощью обычной литографической техники удалось получить наноструктурные реплики с поперечными размерами около 30 нм, используя формы из золота. Приведенные примеры показывают, что формование полимеров в наномасштабе может открыть прямой путь к массовому производству наноструктур. С расширением области применения наноструктурных материалов этот процесс позволит создать дешевую производственную технологию.

## **6. Методы зондовой нанотехнологии**

### **6.1. Технологическое оборудование для исследования поверхности твердых тел и создания наноструктур**

Широко используемые в полупроводниковой технологии классические методы молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и газо-фазовой эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) с пониженным давлением в реакторе позволяют получать однослойные и многослойные структуры, содержащие слои субмикронной и нанометровой толщины; контролировать толщину создаваемых структур вплоть до моноатомного слоя, то есть с нанометровой точностью. С их помощью в настоящее время создаются многослойные низкоразмерные гетероструктуры (двумерные наноструктуры), работающие на принципах квантовой физики. Однако для получения более низкоразмерных структур (одномерных — квантовых проводов и нульмерных — квантовых точек), где требуется манипуляция отдельными атомами и молекулами, нужна другая аппаратура.

Революция в исследовании морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением и создании наноструктур, как уже отмечалось, началась с использования сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Вслед за туннельным микроскопом в течение короткого времени были созданы атомно-силовой микроскоп (АСМ), электросиловой микроскоп (ЭСМ), ближнепольный оптический микроскоп (БОМ) и многие другие приборы, имеющие сходные принципы работы и называемые сканирующими зондовыми микроскопами (СЗМ). В на-



стоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без их применения. Они являются основными инструментами, с помощью которых создаются и исследуются низкоразмерные структуры и более сложные образования на их основе. Ниже будут рассмотрены общие принципы работы и особенности некоторых зондовых микроскопов и основные методы зондовой нанотехнологии.

### **6.1.1. Общие принципы работы сканирующих зондовых микроскопов**

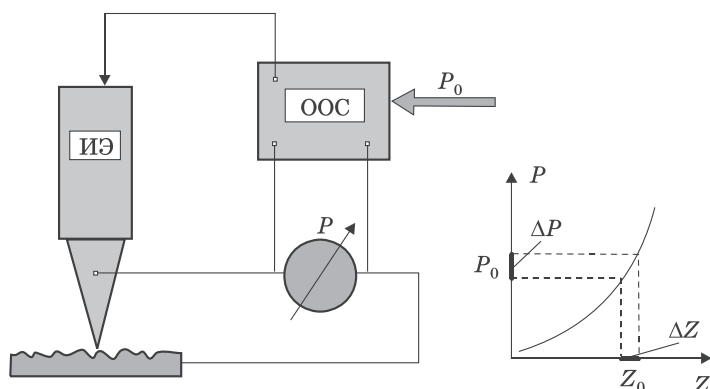
В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. Так, работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; в микроскопе атомных сил используются силы межатомного (межмолекулярного) взаимодействия, возникающие между исследуемой поверхностью и диэлектрическим острием, различные типы силового взаимодействия лежат в основе работы магнитно-силового и электросилового микроскопов.

В работе всех сканирующих зондовых микроскопов используется принцип ближнего поля, который осуществляется при размещении зонда малого размера (острие зонда имеет радиус закругления порядка десяти нанометров и менее) на столь же малом расстоянии от исследуемого образца (порядка  $0,1 \dots 10$  нм). Если размер острия зонда соответствует диаметру атома, т. е. на конце зонда располагается один атом и расстояние до исследуемой поверхности таких же малых размеров, то разрешение прибора оказывается равным диаметру атома. Для выполнения принципа ближнего поля при осуществлении микроскопии с атомным разрешением необходимо иметь:

- 1) зонд, конец острия которого имеет атомные размеры;

- 2) сенсорное устройство на основе выбранного физического эффекта (взаимодействия), различающее неоднородности изучаемой поверхности;
- 3) систему, поддерживающую зонд на близком расстоянии к поверхности с высокой точностью и перемещающую его вдоль поверхности с такой же точностью.

**Система обратной связи.** Главным элементом сканирующих зондовых микроскопов выступает очень тонкий зонд,двигающийся вдоль поверхности исследуемого образца, при этом зонд должен находиться на очень малом расстоянии от образца. Поддержание и контроль необходимого зазора осуществляется замкнутым контуром регулирования, состоящим из последовательно соединенных элементов: подложка–зонд, усилитель измеряемого сигнала и прецизионный манипулятор. В данной системе создается отрицательная обратная связь (ООС), задающая и стабилизирующая зазор между зондом и подложкой. Наличие ООС является характерной чертой работы всех зондовых микроскопов ближнего поля. Рассмотрим как осуществляется ООС. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром  $P$ . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра  $P$  от расстояния  $Z$  зонд–образец, т. е.  $P = P(Z)$ , то данный параметр может быть использован для организации системы ООС, контролирующей расстояние между зондом и образцом. На рис. 6.1 схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа. Система обратной связи поддерживает значение параметра  $P$  постоянным, равным величине  $P_0$ , задаваемой оператором. Если расстояние зонд–поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра  $P$ . В системе ООС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине  $\Delta P = P - P_0$ , который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент (ИЭ). Исполнительный элемент отрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом можно поддерживать расстояние зонд–образец с высо-



**Рис. 6.1.** Схема организации обратной связи зондового микроскопа

кой точностью. ООС должна осуществляться во всей полосе рабочих частот. Чтобы ООС не превращалась в положительную и контур не возбуждался, полосу рабочих частот усилителя ограничивают частотой первого механического резонанса сканера. Введение данного ограничения в большинстве случаев не позволяет повышать быстродействие процессов измерения и воздействия. В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд–поверхность достигает величины  $\sim 0,001$  нм.

При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия  $P$ , обусловленное рельефом поверхности. Система ООС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости  $X$ – $Y$  сигнал на исполнительном элементе  $\Delta P$  оказывается пропорциональным величине зазора  $\Delta Z$  между зондом и поверхностью. Для получения СЗМ-изображения осуществляют процесс сканирования образца зондом аналогично движению электронного луча по экрану кинескопа телевизора. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии, например, оси  $X$  (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная величине зазора между зондом и поверхностью, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит по оси  $Y$

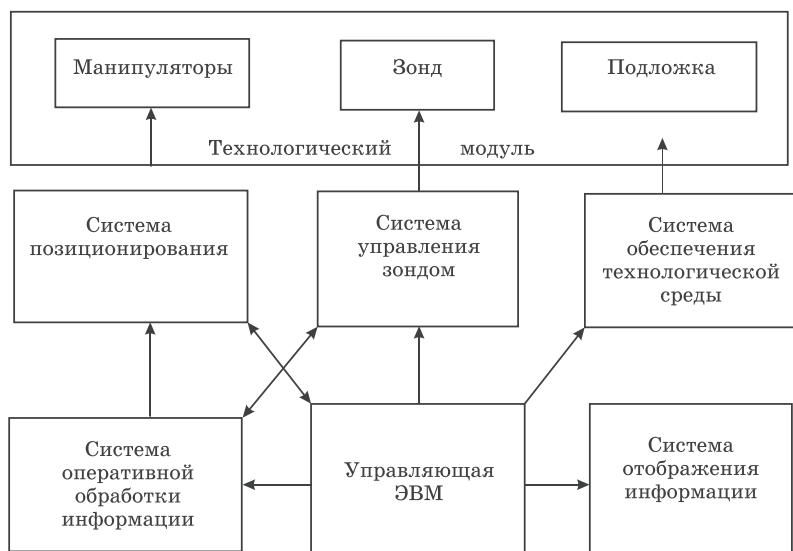
на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ-изображение рельефа поверхности  $Z = f(x, y)$  строится с помощью средств компьютерной графики. Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие.

Во всех сканирующих зондовых микроскопах используются однотипные системы точного подвода зонда к поверхности и перемещения его вдоль этой поверхности с высокой точностью — это сканеры, обеспечивающие позиционирование в трех взаимно перпендикулярных направлениях  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Функционирование сканирующего зондового микроскопа обеспечивается несколькими системами, которые все вместе составляют нанотехнологический комплекс.

### 6.1.2. Нанотехнологический комплекс

Оборудование нанотехнологического комплекса состоит из манипуляторов (сканеров) прецизионного и грубого перемещения зонда, самого зонда, электронной системы управления зондом, системы обеспечения параметров технологической среды и ЭВМ с системой обработки и отображения информации (рис. 6.2).

**Манипуляторы точного перемещения (сканеры).** Для работы зондовых микроскопов необходимо контролировать рабочее расстояние зонд–образец и осуществлять перемещение зонда в плоскости образца с высокой точностью (на уровне сотых долей нанометра). Эта задача решается с помощью специальных манипуляторов — сканирующих элементов (сканеров). Для сочетания точности и большого диапазона перемещения сканеры создаются двухступенчатыми, включающими прецизионный манипулятор точного перемещения и манипулятор грубого перемещения. Прецизионный манипулятор обеспечивает перемещение на расстояние от долей нанометра до единиц и десятков микрометров, а манипулятор грубого перемещения — от долей микрометра



**Рис. 6.2.** Структурная схема нанотехнологического комплекса

до нескольких микрометров в направлении перемещения манипулятора к подложке и до 1 см по плоскости, в которой расположена подложка или исследуемый образец.

*Манипуляторы грубого перемещения*, обеспечивающие перемещение с точностью до десятых долей микрометра, могут представлять собой механические конструкции (винтовые, рычажные и пружинные) и являются наиболее сложными и наименее разработанными устройствами. Дальнейшее увеличение их точности фактически останавливается из-за эффектов сухого трения, приводящих к возникновению скачков движения и упругих деформаций всей конструкции при перемещении соседних элементов. Широкое распространение получили преобразователи из пьезокерамических материалов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. Во внешнем электрическом поле пьезоэлектрики изменяют свои размеры за счет упругой деформации (обратный пьезоэлектрический эффект). Требования хорошей изоляции приборов от внешних вибраций и необходимость работы зондовых микроскопов в условиях вакуума накладывают серьезные ограничения на

применение чисто механических устройств для перемещения зонда и образца. В связи с этим устройства на основе пьезо-керамических преобразователей, позволяющих осуществлять дистанционное управление перемещением объектов, получили широкое распространение в зондовых микроскопах.

В работе прецизионных манипуляторов и манипуляторов грубого перемещения помимо обратного пьезоэффекта используются также и другие эффекты: электрострикционный, магнестрикционный, электростатический и электромагнитный.

*Прецизионный манипулятор точного перемещения* обеспечивает движение, подъем и опускание острия по нормали к плоскости поверхности при огибании неоднородностей рельефа. Его конструкция основана на элементах, обеспечивающих перемещение линейное или изгибное, а также их сочетание. Пьезоэффект проявляется в монокристаллах и пьезокерамике. Монокристаллы с пьезосвойствами характеризуются отсутствием гистерезиса, малыми потерями энергии и высокой стабильностью параметров во времени. Однако обычные монокристаллы типа кварца и ниобата лития имеют малые значения пьезомодулей, что не позволяет реализовать практически пригодные конструкции. В пьезокерамике эти параметры более чем на два порядка выше значений, присущих монокристаллам. Наиболее распространенной, сочетающей высокие значения пьезомодуля, сравнительно широкий диапазон рабочих температур, а также возможность (при изготовлении методом горячего прессования) работать в вакууме, является пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС-19).

Для повышения величины перемещения почти вдвое используют не продольный, а поперечный пьезоэффект.

Упругая деформация пьезокерамики под действием приложенного электрического поля описывается уравнением обратного пьезоэффекта

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k,$$

где  $u_{ij}$  — тензор деформаций,  $E_k$  — компоненты электрического поля,  $d_{ijk}$  — компоненты тензора пьезоэлектрических



Рис. 6.3. Трубчатый пьезоэлемент

коэффициентов. Вид тензора пьезоэлектрических коэффициентов определяется типом симметрии кристаллов.

В тензоре пьезоэлектрических констант для пьезокерамик коэффициенты  $d_{33}$  и  $d_{31}$  характеризуют соответственно продольные и поперечные (по отношению к вектору поляризации) деформации. Если вектор поляризации  $\mathbf{P}$  и вектор электрического поля  $\mathbf{E}$  направлены вдоль оси  $Y$ , тогда получаем, что деформация пьезокерамики в направлении, параллельном полю, равна  $u_{yy} = d_{33} E_y$ , а в перпендикулярном полю направлении  $u_{xx} = d_{31} E_y$ . Из приведенных соотношений видно, что для получения больших перемещений существенна величина пьезомодуля. При большом его значении можно использовать меньшие габариты пьезодвигателя и меньшие значения управляющих напряжений.

В сканирующей зондовой микроскопии широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы (рис. 6.3). Они позволяют получать достаточно большие перемещения объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Кроме того, у сканеров на их основе выше резонансная частота, чем у других манипуляторов. Трубчатые пьезоэлементы представляют собой полые тонкостенные цилиндры, изготовленные из пьезокерамических материалов. Обычно электроды в виде тонких слоев металла наносятся на внешнюю и внутреннюю поверхности трубки, а торцы трубки остаются непокрытыми. Вектор поляризации  $\mathbf{P}_r$  имеет радиальное направление. Под действием разности потенциалов между внутренним и внешним электродами трубка изменяет свои продольные размеры. В этом случае деформация в направлении, перпендикулярном векторам  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}_r$ ,

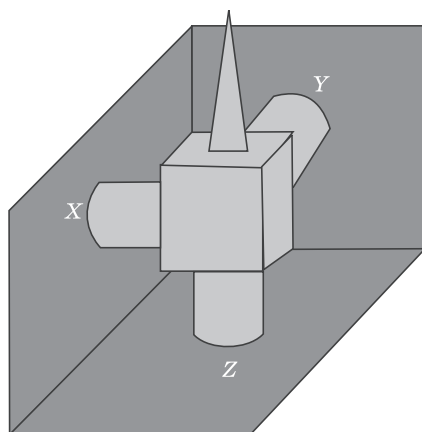


Рис. 6.4. Трипод, собранный на трубчатых пьезоэлементах

под действием радиального электрического поля может быть записана в виде:

$$u_{xx} = \Delta x / l_0 = d_{31} E_r,$$

где  $l_0$  — длина трубки в недеформированном состоянии. Абсолютное удлинение пьезотрубки равно

$$\Delta x = d_{31} l_0 U / h,$$

где  $h$  — толщина стенки пьезотрубки,  $U$  — разность потенциалов между внутренним и внешним электродами. Таким образом, при одном и том же напряжении  $U$  изменение длины трубки будет тем больше, чем больше ее длина и чем меньше толщина ее стенки.

Соединение трех трубок (или трех пьезоэлектрических стержней) в один жесткий узел (рис. 6.4) позволяет получить прецизионные перемещения зонда микроскопа в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Такой сканирующий элемент называется триподом. Его недостатком является сложность изготовления и сильная асимметрия конструкции.

На сегодняшний день наиболее широко используются сканеры, изготовленные на основе одной пьезоэлектрической трубки. Общий вид трубчатого сканера и схема расположе-



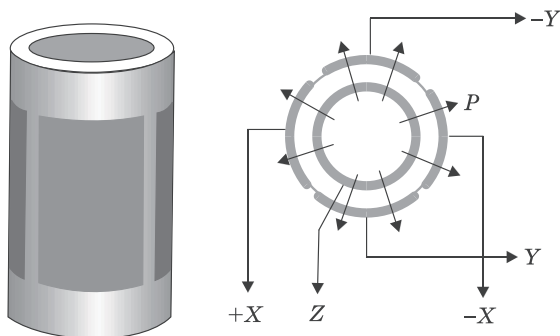
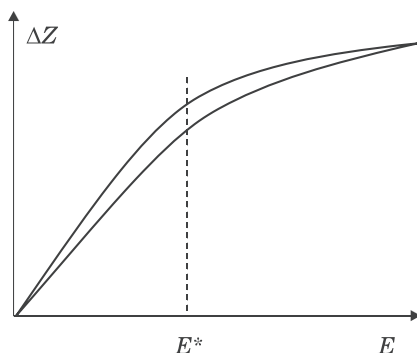


Рис. 6.5. Трубчатый пьезосканер

ния электродов представлены на рис. 6.5. Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации. Один электрод на внутренней поверхности трубки обычно сплошной. Другой электрод на внешней поверхности трубки разделен на четыре независимые секции в продольном направлении (по образующим цилиндра). При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом осуществляется сканирование в плоскости  $X-Y$ . Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси  $Z$ . Таким образом, можно реализовать трехкоординатный сканер на базе одной пьезотрубки.

Несмотря на ряд технологических преимуществ перед кристаллами, пьезокерамики обладают некоторыми недостатками, отрицательно влияющими на работу сканирующих элементов. Такими недостатками являются нелинейность пьезоэлектрических свойств и электромеханический гистерезис. На рис. 6.6 в качестве примера приведена зависимость величины смещения пьезотрубки в направлении  $Z$  от величины и направления приложенного поля. В общем



**Рис. 6.6.** Зависимость величины смещения пьезокерамики от величины и направления приложенного электрического поля

случае (особенно при больших управляющих полях) пьезо-керамики характеризуются нелинейной зависимостью деформации от поля (или управляющего напряжения). Типичные значения полей  $E^*$ , при которых начинают сказываться нелинейные эффекты, составляют порядка 100 В/мм. Поэтому для корректной работы сканирующих элементов обычно используются управляющие поля в области линейности пьезо-электрических свойств ( $E < E^*$ ). Электромеханический гистерезис, т. е. неоднозначность зависимости удлинения от изменения направления электрического поля, приводит к тому, что при одних и тех же управляющих напряжениях рабочая точка оказывается в разных местах траектории в зависимости от направления движения зонда. Для исключения искажений СЗМ-изображений, обусловленных гистерезисом пьезо-керамики, регистрацию информации при сканировании образцов производят только на одной из ветвей зависимости. Погрешность, вносимая гистерезисом, для материалов марки ЦТС может достигать 10%.

Еще одним недостатком пьезокерамики является изменение ее линейных размеров при изменении температуры, что приводит к искажению результатов измерений. Температурный дрейф размеров может составлять несколько десятых долей нанометра в минуту. Этот недостаток устраняют термокомпенсацией. Термокомпенсация осуществляется путем

включения дополнительных пьезоэлементов из таких же материалов. Уменьшение размеров пьезоэлементов также снижает температурный дрейф. Этому способствует и использование меньших управляющих полей. Кроме того, создаются новые материалы с малыми коэффициентами теплового расширения.

Следующий фактор, искажающий нормальную работу СЗМ, — явление ползучести (крип-эффект, от англ. *creep* — ползучесть). При воздействии на пьезоэлектрический образец ступенчатых управляющих напряжений деформация не принимает фиксированное значение, а продолжает увеличиваться (на 20 ... 30% за 30 минут). Это приводит к искажению СЗМ-изображения. Для уменьшения ползучести применяют предварительное механическое нагружение образца. Кроме того, существует способ, согласно которому на управляющие электроды пьезоэлементов подается электрическое напряжение, превышающее на  $\Delta U$  величину задающего напряжения  $U_z$ , соответствующего заданному перемещению  $x_z$ . Затем, после отработки пьезоэлементом перемещения  $x = x_z + \Delta x$  напряжение снижается до величины  $U_z$ . В итоге удастся уменьшить амплитуду затухающих колебаний, возникающих в пьезоэлементе после быстрых деформаций.

Полоса рабочих частот, определяющая быстродействие СЗМ, обычно ограничивается нижней частотой механического резонанса конструкции, которая увеличивается при пропорциональном уменьшении линейных размеров. В настоящее время уровень технологий, используемых для создания конструкций, позволил достичь частот, составляющих десятки кГц.

Манипуляторы точного перемещения являются самым инерционным звеном в нанотехнологическом комплексе, от быстродействия которого в первую очередь зависят скорости измерения профиля поверхности, записи и считывания информации, а также проведения технологических операций.

Уменьшение управляющих электрических полей позволяет снизить влияние сразу нескольких возмущающих факторов — изменения пьезоэлектрических констант с температурой, ползучести и гистерезиса. Это, к сожалению, приво-

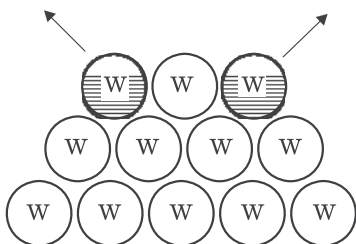
дит к увеличению размеров пьезоэлементов, что в свою очередь уменьшает частоту собственных резонансов.

Несмотря на все недостатки, присущие пьезоэлектрическим материалам, сканеры на их основе имеют существенные преимущества перед другими способами реализации микроманипуляторов. Пьезокерамические манипуляторы малогабаритны, обладают высокой жесткостью, т. е. высокими резонансными частотами, просты в изготовлении, пригодны для работы в различных средах и сверхвысоком вакууме, не создают электромагнитных полей, позволяют достичь атомарного разрешения.

**Зонды.** Информация об исследуемой поверхности создается в результате измерения параметров процессов, происходящих между зондом и подложкой. Такими измеряемыми величинами могут быть: туннельный ток между зондом и подложкой, температура зонда, электростатические, магнитные и межатомные силы. Пространственная разрешающая способность определяется эффективным поперечным размером области взаимодействия между зондом и подложкой. Поэтому для улучшения разрешающей способности острие зонда изготавливают с минимальным радиусом кривизны вплоть до моноатомного. Повышение стабильности зондов обеспечивается изготовлением их из механически прочных и химически стабильных материалов.

Зондирующие острия для СТМ изготавливаются из вольфрама, золота, сплавов платины (PtIr, PtRh). Для их изготовления применяются различные способы — механическое шлифование, полевая эмиссия и испарение в сильном электрическом поле, ионное травление и др. Самым простым методом получения острия с малым радиусом закругления является метод электрохимического травления металла (обычно вольфрама) в растворе электролита.

Изготовление ориентированных игл с одним атомом на кончике острия проводят методом полевой эмиссии. Известно, что поверхностная подвижность атомов у вольфрамового острия возникает на всех гранях, начиная с температуры 1100 ... 1150 К. Скорость движения атомов по поверхности зависит от величины приложенного поля. При сверхсильных электрических полях уменьшаются потенциальные ба-



**Рис. 6.7.** Эволюция поверхности монокристалла вольфрама в сильном электрическом поле

рьеры, определяющие переход атомов из одного равновесного положения в другое, что приводит к возникновению поверхностного диффузионного потока атомов в направлении острия иглы, а затем с острия иглы на другой электрод (своеобразная «электрическая заточка» иглы). Для формирования острия монокристаллический вольфрам с ориентацией (111) помещается в сильное электрическое поле, контроль формы острия проводится в процессе испарения вольфрама с поверхности образца с помощью ионно-полевого микроскопа (рис. 6.7). Крайние (заштрихованные) атомы, имеющие менее сильную связь с остальными, отделяются от поверхности в первую очередь. В тот момент, когда на кончике острия остается один атом, электрическое поле снимают. При изготовлении моноатомного острия с помощью ионного травления вольфрама монокристаллический зонд с ориентацией (111) медленно в течение примерно 8 часов вращают под узким пучком ионов аргона, направленным под небольшим углом к зонду. Таким способом удавалось получать острие эмиттера, заканчивающееся одним атомом.

Дальнейшее развитие микроскопов ближнего поля было связано с разработкой и использованием различных модификаций зондов. В качестве зонда используется диэлектрический (алмаз,  $\text{SiO}_2$ ) или магнитный материал, термический зонд-термопара, зонд-световод, зонд-приемник акустических волн; зонд, реагирующий на присутствие электрического заряда и т. д. В работе каждого из этих зондов используется соответствующий физический эффект, что и позволило создать целую серию микроскопов ближнего поля.

*Электронные системы управления* нанотехнологического комплекса обеспечивают стабилизацию зазора зонд–подложка с использованием ООС, о чем говорилось в начале этого раздела, сканирование и движение зонда по заданной траектории, спектроскопические исследования и выработку электрических сигналов, управляющих процессом измерения, а также обработку результатов измерения и отображение этих результатов и воздействия управляющей информации.

*Управление сканированием и движением по заданной траектории* может осуществляться по жесткой программе при управлении от аналогового устройства с ручной регулировкой параметров, по переданной в контроллер программе и по командам непосредственно из ЭВМ.

*Система отображения информации* предназначена для обеспечения быстрой работы оператора. Наиболее простыми и в то же время высокоскоростными являются аналоговые устройства на базе кинескопов. Использование быстродействующих манипуляторов, соответствующих схем стабилизации зазора зонд–образец и разверток позволяет наблюдать профиль поверхности в реальном масштабе времени.

*Системы технологического обеспечения.* Проведение технологических процессов нанотехнологическим комплексом требует обеспечения и стабилизации параметров технологической среды. Среда в зависимости от их плотности можно разделить на вакуумные, газовые и жидкие.

Обеспечение параметров *вакуумной (сверхвакуумной) среды* осуществляется в вакуумных установках с помощью средств безмасляной откачки на основе сорбционных и магниторазрядных насосов. Другой способ создания вакуума — использование криогенных установок, работающих на твердом азоте или жидком гелии. Достоинство таких установок — относительная простота изготовления, низкий уровень вибрации, компактность, малый объем рабочей камеры.

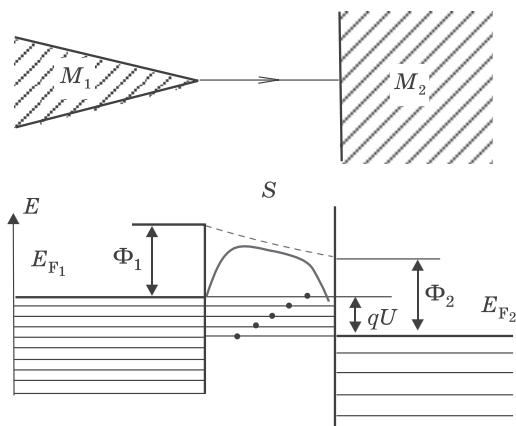
*Газовые технологические установки* создаются на базе вакуумных установок, использующих насосы достаточной производительности, не выходящих из строя под действием напускаемых газов. Эти установки комплектуются источниками особо чистых газов и управляемыми натекателями.

Для обеспечения работы *в жидкой среде* применяют установки, отличающиеся от рассмотренных выше расположением манипуляторов и подложки, позволяющие работать в жидкости, а также систему защиты от внешних загрязнений. Следует обратить внимание на возможность использования жидкого гелия в качестве технологической среды. Жидкий гелий — исключительно чистая жидкость, так как все остальные газы выморожены.

### 6.1.3. Сканирующий туннельный микроскоп

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) — первый из семейства зондовых микроскопов — был изобретен в 1981 году швейцарскими учеными Гердом Биннигом и Генрихом Рорером. В своих работах они показали, что это достаточно простой и весьма эффективный способ исследования поверхности с пространственным разрешением вплоть до атомного.

**Принцип работы СТМ.** Несмотря на уникальные возможности туннельного микроскопа принцип его работы относительно прост и основан на явлении туннелирования электронов сквозь узкий потенциальный барьер между металлическим зондом-острием и проводящим образцом в электрическом поле. С помощью грубого и тонкого пьезопроводов зонд подводится перпендикулярно к поверхности образца на расстояние  $S$  в несколько десятых долей нанометра, при котором волновые функции электронов ближайших друг к другу атомов острия зонда и исследуемого образца перекрываются. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работ выхода электронов из материалов зонда  $\Phi_1$  и образца  $\Phi_2$ . При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной среднему значению работ выхода (рис. 6.8):  $\Phi \approx (\Phi_1 + \Phi_2) / 2$ . При приложении к туннельному зазору разности потенциалов  $U$  между зондом и образцом появляется туннельный ток. Его значение определяется в основном величиной зазора  $S$  и приложенным напряжением  $U$ . В процессе туннелирования участвуют, в основном, электроны с энер-



**Рис. 6.8.** Схема туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер в туннельном микроскопе

гией в окрестности уровня Ферми  $E_F$ . В случае контакта двух металлов с зазором при условии малости приложенного напряжения ( $qU < \Phi$ ) выражение для плотности туннельного тока (в одномерном приближении) в упрощенном виде можно записать следующим образом:

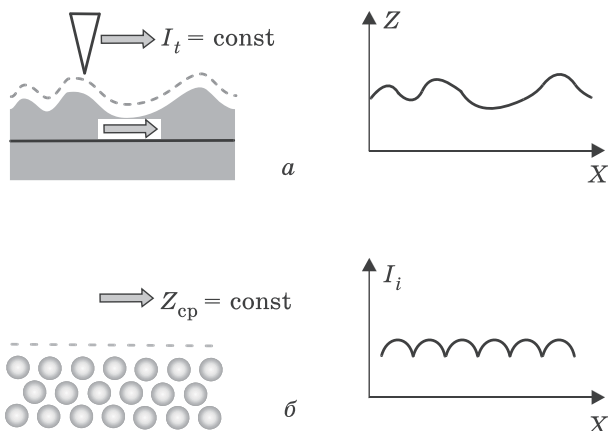
$$j \approx j_0(U) \exp(-kS),$$

в котором величина  $j_0(U) = q/2\pi h S^2$ , а  $k = (m\Phi/h)^{1/2}$  — константа затухания волновой функции в области потенциального барьера (туннельного зазора). Здесь  $m$  и  $q$  — соответственно масса и заряд электрона,  $h$  — постоянная Планка. Для типичных значений работы выхода  $\Phi \approx 4,5$  эВ константа затухания имеет величину  $k \approx 0,11 \text{ нм}^{-1}$ , так что при изменении  $S$  на величину  $\sim 0,1 \text{ нм}$  величина тока меняется на порядок.

Реальный туннельный контакт в СТМ не является одномерным (он имеет более сложную геометрию), однако основные черты туннелирования, а именно, экспоненциальная зависимость тока от расстояния зонд–образец, сохраняются также и в этом случае, что подтверждается экспериментально.

Экспоненциальная зависимость тока от величины зазора между иглой и поверхностью (ширина туннельного барьера)





**Рис. 6.9.** Формирование СТМ-изображения поверхности в режиме постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б)

позволяет через цепь обратной связи (вертикальное перемещение иглы — изменение тока — сигнал управления приводом иглы) с высокой точностью поддерживать расстояние от острия иглы до поверхности образца. Задавая  $I = \text{const}$  с точностью, например, 2%, можно поддерживать постоянной величину зазора  $S$  с точностью  $10^{-3}$  нм.

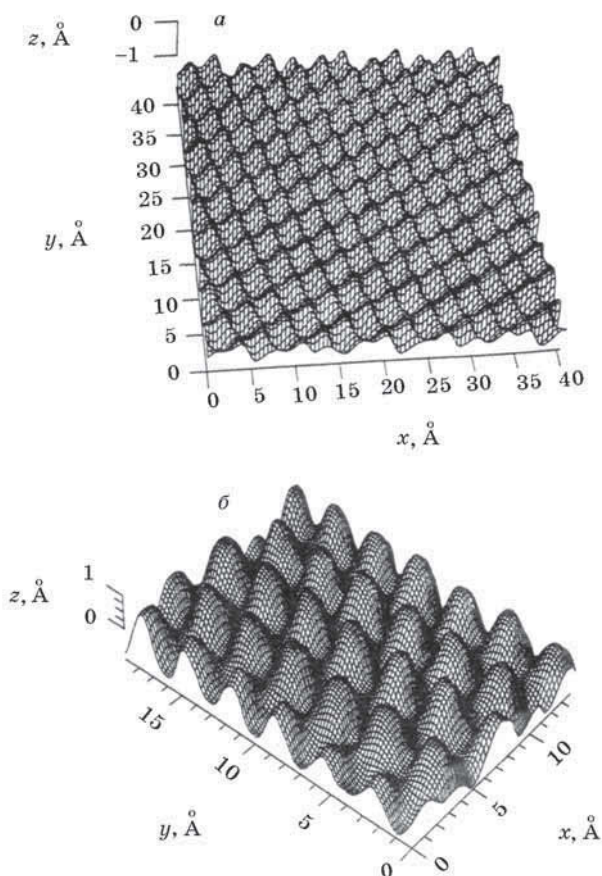
**Формирование изображения рельефа исследуемой поверхности.** Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя способами. В режиме постоянного туннельного тока  $I = \text{const}$  (рис. 6.9, а) зонд при подаче на пьезодвигатели напряжений развертки  $U_x$  и  $U_y$ , перемещаясь вдоль поверхности образца, осуществляет ее сканирование; при этом изменение напряжения на  $Z$ -электроре пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции  $U_z = f(x, y)$ , а затем средствами компьютерной графики воспроизводится как топография поверхности образца. Отображение топографии поверхности будет неискаженным лишь при постоянстве работы выхода электронов из образца по всей исследуемой поверхности.

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ-изображения поверхности в режиме постоянной высоты  $Z = \text{const}$ . В этом случае зонд передвигается над поверхностью на расстоянии нескольких десятых долей нанометра, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ-изображения поверхности (рис. 6.9, б). Сканирование производится либо при отключенной ООС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ООС, так что ООС отрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. Высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ-изображений позволяют вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Разрешение в плоскости ( $x, y$ ) образца определяется, в основном, качеством острия. Для вольфрамового острия, на конце которого располагается лишь один атом, оно может быть лучше 0,3 нм. Поэтому на изображении атомно-гладкой поверхности видны «выпуклости» атомных размеров или, если их перевести в контраст яркости, можно «видеть» отдельные атомы (рис. 6.10).

Поле сканирования с помощью пьезоэлектрического двигателя может составлять несколько десятков микрометров. Например, СТМ с разрешением 1 нм может иметь поле сканирования  $0,3 \times 0,3 \text{ мм}^2$ . При этом размеры образца практически не ограничены и поле зрения СТМ может перемещаться механическим манипулятором, что позволяет проводить изучение на поверхности большой площади.

**Рабочая среда СТМ.** В туннельном режиме СТМ может работать в широком диапазоне температур как в вакууме, так и в обычных атмосферных условиях или в диэлектрических жидкостях. При работе на воздухе вероятность нахождения в туннельном промежутке молекул окружающего воздуха очень мала (из-за малого размера этого промежутка), и протекание туннельного тока происходит так же, как и в вакууме, а окружающая среда влияет только на чистоту исследуемой поверхности (возможно присутствие адсорбционных или окисных слоев из-за взаимодействия поверхности



**Рис. 6.10.** Изображения пиролитического графита, полученные в режиме: *a* —  $Z = \text{const}$  и *б* —  $I = \text{const}$

образца с активными газами атмосферы). Покрытие поверхности образца диэлектрической жидкостью не влияет на результат измерения топографии и может быть использовано в качестве защитной среды от загрязняющего влияния окружающей атмосферы.

В газах и жидкостях при атмосферном и более высоком давлении можно получить результаты, не уступающие по многим параметрам нанотехнологии в глубоком вакууме,

если соответствующим образом подобрать технологические носители (среды) ультравысокой чистоты.

Из рассмотрения кинетики сорбции примесей в различных внешних условиях следует, что поверхности практически всегда «закрыты» летучими примесями и остаточными газами. В связи с этим естественно выбрать для «закрытия» поверхностей летучую примесь заданного состава, сорбцией которой в определенной мере можно управлять с помощью изменения температуры поверхности подложек или десорбции в электрическом поле, при которых поверхности очистятся и будут иметь приемлемую чистоту. Следует заметить, что применение защитного газа при избыточном давлении по сравнению с атмосферным является не менее перспективным, чем вакуумирование для поддержания приемлемой чистоты поверхностей. С этой точки зрения применение и развитие атмосферной технологии имеют хорошую перспективу.

**Области применения СТМ.** СТМ применяется для уникальных исследований поверхности твердых тел, которые позволяют определять их микротопологию с атомным разрешением, не достижимым в лучших электронных микроскопах. К преимуществам исследования топографии поверхности с помощью СТМ можно отнести его неразрушающий характер, обусловленный отсутствием механического контакта и низкой энергией электронов туннельного зонда; возможность работы в широком диапазоне температур не только в вакууме, но и при обычных атмосферных условиях и в диэлектрических жидкостях; получение трехмерного изображения рельефа. Высокая скорость формирования изображения поверхности с атомным разрешением позволяет использовать СТМ-методы в динамическом режиме для непосредственного (*in situ*) наблюдения процессов кристаллизации, адсорбции и диффузии, травления, химических реакций на атомном уровне.

Если рассматривать СТМ как инструмент, способный зарегистрировать геометрический рельеф поверхности с атомным разрешением, то становится очевидным, что с его помощью можно и считывать информацию, поверхностная плотность которой на много порядков может превышать плотность записи любым доступным в настоящее время спо-

собом. Анализ физических принципов работы СТМ показывает, что можно выбрать режимы его работы, при которых зонд, считывающий информацию, практически не искажает ее, т. е. чтение может быть произведено многократно, а считываемая последовательно информация будет идентична.

Условия взаимодействия зонда с поверхностью можно изменить так, что произойдет локальная модификация поверхности, т. е. осуществится запись информации. Запись может быть выполнена с атомным разрешением. Таким образом, с помощью СТМ можно не только исследовать поверхность образца, но и считывать и записывать информацию. СТМ применяется также в нанолитографии и в других областях нанотехнологии.

Использование в работе СТМ эффекта туннелирования электронов определяет требование к материалам острия и исследуемой поверхности, ограничивая их металлами и полупроводниками. Наличие непроводящих примесей и включений на исследуемой поверхности приводит к выходу прибора из строя: острие, приближаясь к поверхности до появления тока, втыкается в это включение и разрушается. Использование сенсорных устройств, основанных на других физических принципах, позволяет расширить область применения микроскопов ближнего поля и круг материалов, используемых для изготовления зонда.

#### **6.1.4. Атомно-силовой микроскоп**

Для решения многих задач физики поверхности и микроэлектроники требуется производить детальный анализ локальных микроскопических характеристик, включая распределение микронеоднородностей заряженных, нейтральных и других дефектов на непроводящих поверхностях. Для этих целей можно использовать силы межатомного (межмолекулярного) взаимодействия, возникающие между исследуемой поверхностью и подносимым к ней на расстояние  $(0,1 \dots 10)$  нм диэлектрическим острием, т. е. методом атомно-силовой микроскопии, позволяющей исследовать структуры как проводящих, так и непроводящих поверхностей с атомным разрешением в диапазоне сил  $10^{-5} \dots 10^{-12}$  Н.

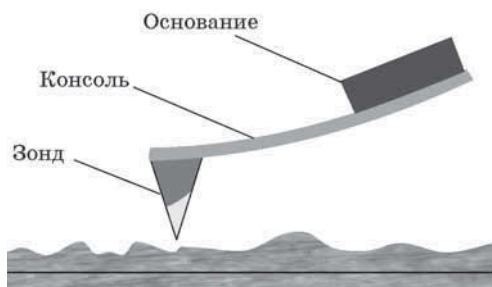


Рис. 6.11. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) был изобретен в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйтом и Кристофером Гербером. В основе работы АСМ, как уже ясно, лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую микроразмерную консоль, называемую кантилевером ( $\sim 200$  мкм длиной и  $\sim 30$  мкм шириной), с малым коэффициентом жесткости ( $\sim 1$  Н/м) с острым зондом на конце (рис. 6.11). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Вертикальное перемещение зонда в процессе сканирования может контролироваться по отражению лазерного луча. АСМ чувствителен к вертикальной компоненте поверхностных сил. Близкая к описанным, но более гибкая мода АСМ называется латерально-силовой микроскопией (ЛСМ) и реагирует на боковые трения между зондом и сканируемой поверхностью. При этом одновременно может быть измерена и нормальная, и касательная составляющая силы воздействия поверхности на зонд.

При изучении рельефа поверхности используется один из двух режимов взаимодействия острия и поверхности: первый режим реализуется при расстояниях между острием и поверхностью  $S > 0,4$  нм, при которых проявляются силы притяжения (потенциал  $\sim r^{-6}$ ), и второй — при расстояниях  $S < 0,2 \dots 0,3$  нм в области проявления сил отталкивания

(потенциал  $\sim r^{-12}$ ). Таким образом, физический принцип работы микроскопа атомных сил основан на использовании сил притяжения и сил отталкивания, которые возникают при приближении острия к поверхности исследуемого образца на межатомные расстояния и являются результатом взаимодействия электронных орбиталей атомов острия и образца.

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере действия сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, аппроксимируют степенной функцией — потенциалом Леннарда–Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2(r_0/r)^6 + (r_0/r)^{12} \right\}.$$

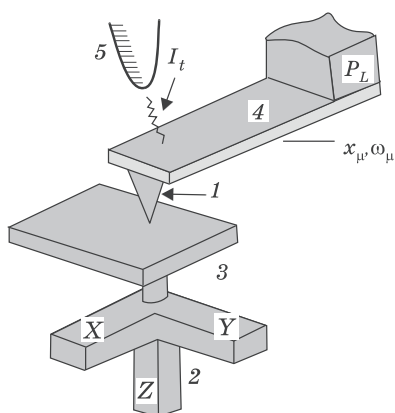
Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнodelствующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь-дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр  $r_0$  — равновесное расстояние между атомами,  $U_0$  — значение энергии взаимодействия в минимуме.

Потенциал Леннарда–Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы  $W_{ps}$  можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца. Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена следующим образом:

$$\mathbf{F}_{ps} = -\text{grad}(W_{ps}).$$

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (горизонтальную, лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются — зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивается на малых.

**Получение АСМ-изображений** рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В первых экспериментах в АСМ в качестве острия была использована алмазная пирамидка, а в качестве



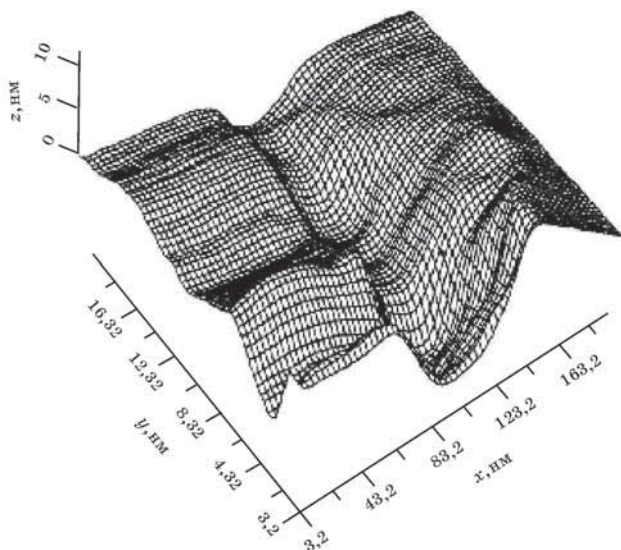
**Рис. 6.12.** Схема атомно-силового микроскопа: 1 — зондирующее диэлектрическое острие, 2 — трехкоординатный пьезоманипулятор, 3 — исследуемый образец, 4 — кантилевер, 5 — проводящее острие туннельного микроскопа

прибора, регистрирующего отклонения кантилевера — туннельный микроскоп (рис. 6.12). С помощью АСМ такой конструкции была получена структура поверхности кварцевой подложки (рис. 6.13). Сила, отталкивающая кантилевер, представлявшего собой золотую фольгу, составляла  $10^{-8}$  Н. Несмотря на малость этих сил, на ряд объектов они оказывали разрушающее действие, например, на биологические объекты из-за того, что отталкивающие силы, «читающие» изображение объекта, активно перемещали его части в процессе сканирования.

В наиболее распространенной конструкции АСМ измерение отклонения консоли от заданного положения производится с помощью оптического луча полупроводникового лазера. Оптическая система юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный луч попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника.

Для улучшения отражательных свойств кантилевер с обратной стороны (по отношению к острию) покрывают тонким слоем металла (Al, Au) методом вакуумного напыления.





**Рис. 6.13.** Поверхность кварцевой подложки

В качестве позиционно чувствительного фотоприемника применяют четырехсекционный полупроводниковый фотодиод (выводы с 1 по 4 на рис. 6.14). Использование лазера для регистрации отклонения кантилевера резко увеличило чувствительность прибора и позволило измерять силы взаимодействия вплоть до  $10^{-12}$  Н. Это дает возможность поддерживать сканирующее острие на расстоянии 3 ... 20 нм от поверхности и не нарушать ее структуры. С помощью лазерного считывания можно зарегистрировать неровности порядка 5 нм и сделать это с расстояния  $>20$  нм.

Основные регистрируемые оптической системой параметры — это деформации изгиба консоли под действием  $Z$ -компоненты сил притяжения или отталкивания ( $F_Z$ ) и деформации кручения консоли под действием латеральных сил ( $F_L$ ) взаимодействия зонда с поверхностью, а регистрируемые электрической системой параметры, соответствующие этим деформациям — разностные токи с различных секций фотодиода соответственно  $\Delta I_Z$  и  $\Delta I_L$ , которые будут однозначно

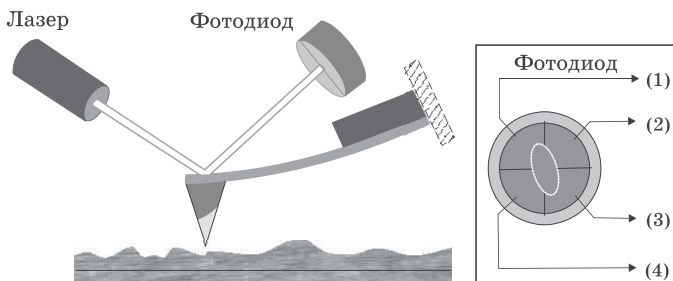


Рис. 6.14. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Величина  $\Delta I_Z$  используется в качестве входного параметра в петле ООС атомно-силового микроскопа. Система ООС обеспечивает  $\Delta I_Z = \text{const}$  с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли  $\Delta Z$  равным величине  $\Delta Z_0$ , задаваемой оператором.

При сканировании образца в режиме  $\Delta Z = \text{const}$  зонд перемещается по поверхности, при этом напряжение на  $Z$ -электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности  $Z = f(x, y)$ . Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомное разрешение при исследовании поверхности образцов.

**Зондовые датчики атомно-силовых микроскопов.** Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится, как уже говорилось, с помощью упругой консоли — кантилевера с острым зондом на конце. Зондирующее острие в АСМ может быть изготовлено из алмаза, кварца, сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и других диэлектрических материалов методами фотолитографии и травления. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании — держателе. На другом конце консоли рас-

полагается собственно зонд в виде острой иглы. Радиус закругления современных АСМ-зондов составляет 1 ... 50 нм в зависимости от типа зондов и технологии их изготовления. Угол при вершине зонда — 10 ... 20°.

Силу взаимодействия  $F$  зонда с поверхностью можно оценить по формуле:

$$F = k \Delta Z,$$

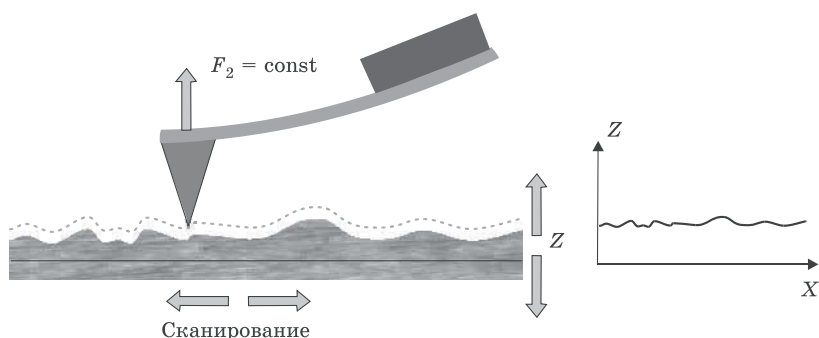
где  $k$  — жесткость кантилевера;  $\Delta Z$  — величина, характеризующая его изгиб. Коэффициенты жесткости кантилеверов варьируются в диапазоне  $10^{-3} \dots 10$  Н/м в зависимости от используемых при их изготовлении материалов и геометрических размеров.

Резонансная частота кантилевера определяется его геометрическими размерами и свойствами материала. Частоты основных мод лежат в диапазоне 10 ... 1000 кГц. Добротность кантилеверов, в основном, зависит от той среды, в которой они работают. Типичные значения добротности при работе в вакууме составляют  $10^3 \dots 10^4$ . При работе на воздухе добротность снижается до 300 ... 500, а в жидкости падает до 10 ... 100.

**Методики измерения.** Информацию о рельефе и свойствах поверхности с помощью АСМ можно получить двумя методами. Один из них — контактный квазистатический метод, другой — бесконтактный колебательный.

В *контактном квазистатическом режиме* сканирования острие зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таком режиме используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В *контактном квазистатическом режиме* АСМ-изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью ( $F_Z = \text{const}$  — сила притяжения или отталкивания), либо при

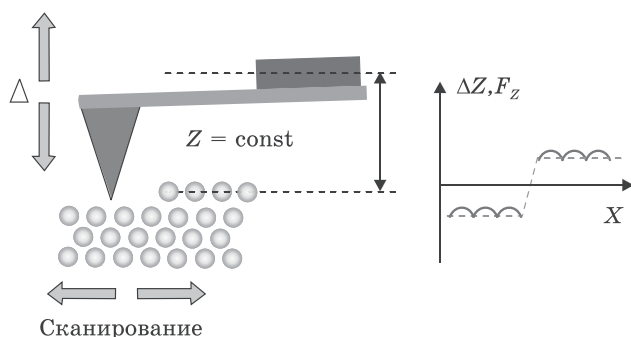


**Рис. 6.15.** Формирование АСМ-изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца ( $Z = \text{const}$ ). При сканировании образца в режиме  $F_Z = \text{const}$  система обратной связи приближает или отодвигает зонд от поверхности, сохраняя постоянной величину изгиба кантилевера, а следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом (рис. 6.15). При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на  $Z$ -электрод сканера, будет характеризовать рельеф поверхности образца.

При исследовании образцов с малыми (порядка десятых долей нанометра) перепадами высот рельефа часто применяется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью ( $Z = \text{const}$ ). В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте  $Z_{\text{ср}}$  над образцом (рис. 6.16), при этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли  $\Delta Z$ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ-изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Недостаток контактных АСМ-методик — непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. В процессе сканирования это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов, обладающих малой

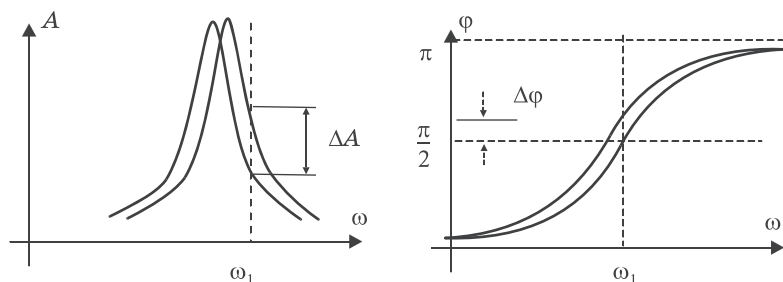


**Рис. 6.16.** Формирование АСМ-изображения при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом

механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

Для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, широкое распространение получили полуконтактный и бесконтактный режимы сканирования, основанные на регистрации параметров взаимодействия кантилевера, колеблющегося вблизи своей резонансной частоты (50 ... 500 кГц), с поверхностью образца.

В *бесконтактном режиме* зонд не касается поверхности, взаимодействуя с ней посредством дальнодействующих сил. Эти силы могут быть зарегистрированы по сдвигу частоты и фазы колебаний «мягкого» кантилевера, характеризуемого низким коэффициентом жесткости. При работе в этом режиме кантилевер совершает вынужденные колебания с малой амплитудой порядка 1 нм. При приближении зонда к поверхности на кантилевер начинает действовать дополнительная сила со стороны образца  $F_{ps}$ . При ван-дер-ваальсовом взаимодействии это соответствует области расстояний между зондом и образцом, где действует сила притяжения. Наличие градиента силы взаимодействия зонда с поверхностью образца приводит к сдвигу амплитуды (АЧХ) и фазы (ФЧХ) колебаний кантилевера (рис. 6.17), что и используется для получения фазового контраста в АСМ-исследованиях поверхности. Однако регистрация изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требует высокой чувствительности и устойчивости работы об-



**Рис. 6.17.** Изменение амплитуды и фазы колебаний при изменении градиента силы

ратной связи. Этот режим преимущественно используется в сверхвысоковакуумных условиях, когда на поверхности исследуемого образца отсутствует адсорбированная вода, которая приводит к взаимодействию иглы с водой за счет сил смачивания (менисковых сил).

В *полуконтактном режиме* сканирования относительно «жесткий» ( $\sim 15$  Н/м) кантилевер совершает вблизи своего резонанса вынужденные колебания с амплитудой порядка  $10 \dots 100$  нм. Колеблющийся кантилевер приближается к поверхности на такое расстояние, чтобы его зонд касался ее в каждом цикле своих колебаний (в нижнем полупериоде колебаний).

Таким образом, в полуконтактном режиме колеблющийся зонд как бы «обстукивает» исследуемую поверхность с частотой своих колебаний. При касании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в «полуконтактном» режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила отталкивания, действующая на кантилевер со стороны поверхности. При этом в режиме измерения давление со стороны зонда на исследуемую поверхность в процессе измерения на три порядка меньше, чем в контактном режиме. Уменьшение силы воздействия на поверхность образца до  $\sim 10^{-12}$  Н в полуконтактном режиме позволяет значительно увеличить срок службы зондов, а также проводить исследования мягких образцов, таких как полимеры или биологические объекты.

Формирование АСМ-изображения поверхности в режиме колебаний кантилевера происходит следующим образом. С помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте  $\omega$  (близкой к резонансной частоте кантилевера) с амплитудой  $A_\omega$ . При сканировании система обратной связи АСМ поддерживает постоянной амплитуду колебаний кантилевера на уровне  $A_0$ , задаваемом оператором ( $A_0 < A_\omega$ ). Напряжение в петле обратной связи (на  $z$ -электроде сканера) записывается в память компьютера в качестве АСМ-изображения рельефа поверхности. Одновременно при сканировании образца в каждой точке регистрируется изменение фазы колебаний кантилевера, которое записывается в виде распределения фазового контраста.

Метод атомно-силовой микроскопии позволяет также изучать силовые характеристики поверхности, регистрируя зависимость силы взаимодействия между атомами острия и поверхности.

Современные атомно-силовые микроскопы имеют разрешение  $\sim 0,02$  нм по вертикали и  $\sim 0,02$  нм в плоскости поверхности.

Достоинством оптических методов измерения отклонения кантилевера по сравнению с другими методами (туннельным, емкостным, индуктивным) является высокая чувствительность и большая мощность сигналов, что позволяет повысить жесткость системы и тем самым ее виброустойчивость, а также повысить скорость измерения.

### 6.1.5. Другие сканирующие микроскопы

Как уже отмечалось ранее, вслед за СТМ и АСМ в течение короткого времени была создана целая серия микроскопов ближнего поля, имеющих сходные принципы работы, но использующих разные физические эффекты. Скажем несколько слов об особенностях и возможностях некоторых из них.

**Ближнепольный оптический микроскоп (БОМ).** В оптике существует проблема получения оптических изображений объектов, существенно меньших длины волны света, связанная с существованием так называемого дифракционного предела Аббе, который устанавливает минимальный

размер ( $R$ ) объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании света с длиной волны  $\lambda$ :

$$R = \lambda / 2n,$$

где  $n$  — показатель преломления среды. Для оптического диапазона длин волн этот размер составляет величину порядка 200 ... 300 нм.

Дифракция связана с эффектом излучения в дальнем поле. Оказывается, что на очень близких расстояниях от облучаемой поверхности (т. е. на расстояниях, много меньших длины волны падающего света,  $Z < 10$  нм) в области ближнего поля возникают так называемые «постоянно рождающиеся» (*ever nascent*) волны, обусловленные полным отражением света от облучаемой поверхности и имеющие длину волны много меньшую, чем волны, породившие это излучение. На столь малых расстояниях дифракционные эффекты не влияют на структуру поля, и оно с высокой точностью повторяет микрорельеф поверхности. Интенсивность излучения ближнего поля резко падает с увеличением расстояния от поверхности, однако длина его волны при этом не изменяется. Такое излучение можно рассматривать и регистрировать в качестве независимого отраженного луча, пользуясь обычными приемами (например, при помощи собирающей линзы и фотоэлектронного умножителя). Поэтому одним из перспективных путей решения дифракционной проблемы является использование в световой микроскопии ближнего поля (как и в сканирующих зондовых микроскопах), которое существует вблизи поверхности облучаемых и излучающих объектов на расстояниях, меньших длины волны  $\lambda$  излучения, используемого для получения изображения.

Эта идея была воплощена в ближнепольном оптическом микроскопе (БОМ) сверхвысокого разрешения. Ближнепольный оптический микроскоп был изобретен Дитером Полем (лаборатория фирмы IBM, Швейцария) в 1982 году сразу вслед за изобретением туннельного микроскопа. В качестве технической основы этого прибора были использованы элементы конструкции и электроника СТМ. Роль светового зонда выполняют светоизлучающие и светопринимающие ост-



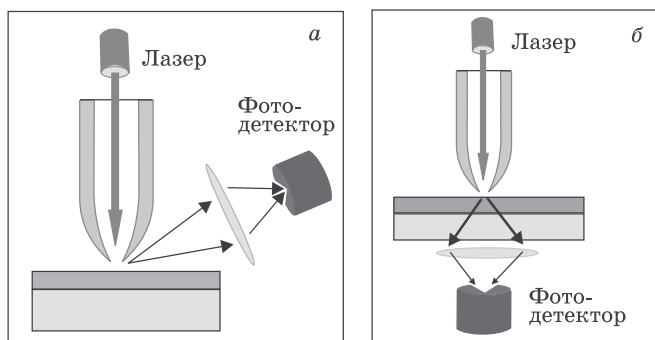
рия и диафрагмы (отверстия), радиус которых в  $10 \dots 100$  раз меньше длины волны света, их размеры и определяют пространственное разрешение изображения, которое, как показывает опыт, находится на уровне  $10$  нм и меньше.

Метод позволяет сканировать поверхность образца аналогично туннельному и атомно-силовому микроскопу, а его разрешающая способность при этом соответствует длинам «порождаемых» волн. Ближнепольное изображение формируется при сканировании исследуемого образца диафрагмой с субволновым отверстием и регистрируется в виде распределения интенсивности оптического излучения в зависимости от положения диафрагмы  $I(x, y)$ .

Существует несколько схем реализации ближнепольного оптического микроскопа. На сегодняшний день наиболее широкое применение нашли БОМ с зондами на основе оптического волокна, представляющего собой аксиально-симметричный оптический волновод (световод) из материалов с отличающимися показателями преломления. Сердцевина и оболочка световода изготавливаются, как правило, из особого кварцевого стекла, причем стекло, используемое для оболочки, имеет меньший показатель преломления, чем стекло для сердцевины. Такая система, вследствие явления полного внутреннего отражения, позволяет локализовать оптическое излучение в области сердцевины и практически без потерь транспортировать его на большие расстояния.

Зонды для БОМ изготавливаются путем травления конца оптического волокна в специальной смеси, которая является травителем для кварца. В процессе травления на конце волокна происходит формирование конусообразного острия с характерными размерами меньше  $100$  нм. Затем кончик зонда покрывается тонким слоем металла. Покрытие наносится с помощью вакуумного напыления под углом порядка  $30^\circ$  к оси волокна при вращении последнего, так что на кончике острия в области тени остается незапыленный участок малой апертуры (прозрачное окно), который и является ближнепольным источником излучения. Оптимальный угол при вершине зондов составляет порядка  $20^\circ$ .

На практике используются несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа. Основные



**Рис. 6.18.** Возможные конфигурации ближнепольного оптического микроскопа

конфигурации БОМ показаны схематично на рис. 6.18. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконного зонда. Такая схема позволяет получать максимальную мощность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение (рис. 6.18, а), так и на просвет (рис. 6.18, б). Для увеличения чувствительности излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирают на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Кроме того, данная конфигурация БОМ широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии.

В экспериментах, когда требуются высокие уровни оптической накачки (как, например, при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда (в этом случае лазер и фотодетектор, показанные на рис. 6.18, нужно поменять местами).

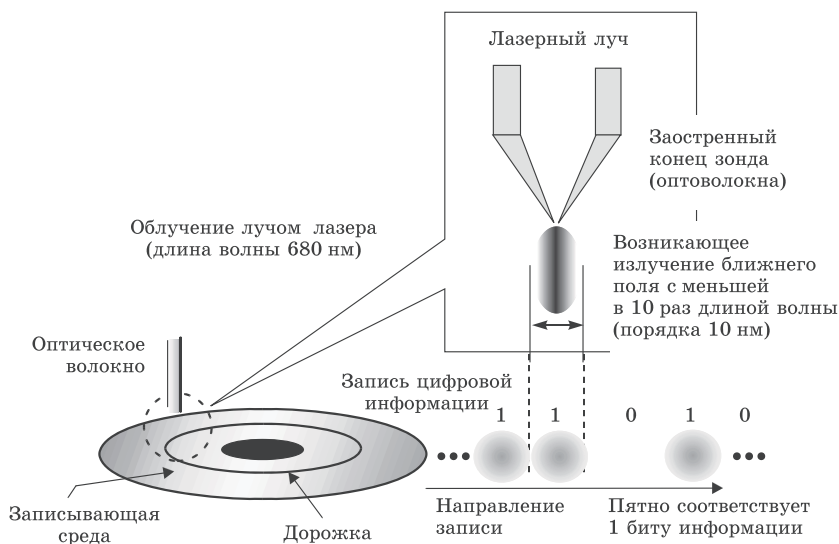
Сопряжение БОМ с оптическим монохроматором позволяет проводить локальные спектроскопические исследования образцов.

Основные области применения ближнепольных оптических микроскопов — это получение оптической информации о строении поверхности образцов в нанометровом масштабе

и, в частности, исследование локальных оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых фоточувствительных структур, оптическая микрообработка поверхностей, исследование биологических объектов, нанотехнология. Представляется весьма перспективным использование БОМ для исследований и применений в области оптических запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи.

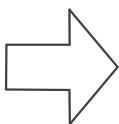
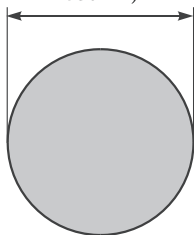
**Запись информации с использованием излучения ближнего поля.** В оптических записывающих устройствах при высокой плотности записи информации (порядка десятков Гбит/кв. дюйм) считывание информации становится невозможным, что связано с известными трудностями и ограничениями. В последние годы удалось преодолеть эти трудности благодаря методам записи информации, основанным на оптическом излучении ближнего поля. В настоящее время исследователи Японии научились осуществлять сверхплотную запись информации на некоторых средах, пользуясь упоминавшимся выше «возникающим» излучением.

Как показано на рис. 6.19, излучение ближнего поля с очень малой длиной волны формируется в очень небольшой области. Технология, основанная на использовании таких локальных «световых пятен», позволяет повысить плотность записи примерно в 1000 раз по сравнению с существующими системами записи. Основным элементом записывающей системы является сужающееся (т. е. заостренное) оптическое волокно с диаметром прозрачного окна на конце острия в несколько десятков нм (что значительно меньше длины световой волны, используемой при облучении). «Наконечник» или острие такого оптического волокна перемещается над плоскостью диска, на который производится запись, на расстоянии всего 10 ... 20 нм. Действие светового пятна излучения ближнего поля на материал поверхности приводит к записи информации, т. е. к физико-химическим процессам и изменениям в записывающей среде, которые соответствуют, например, 1 биту информации (в качестве процессов записи информации в среде могут использоваться фазовые изменения, локальные изменения направления намагниченности, изменения коэффициента преломления среды и т. п.).

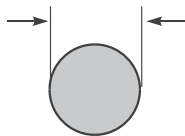


### Сравнение площадей, необходимых для записи 1 бита информации

Современный метод записи (длина волны лазерного излучения – 630 нм)



Запись с использованием излучения ближнего поля (длина волны возникающего излучения – 10 нм)



**Рис. 6.19.** Запись информации с использованием излучения ближнего поля

При считывании поверхность должна облучаться волнами (длина которых соответствует излучению ближнего поля), которые после обычного процесса дифракции будут регистрироваться собирающими линзами и фотоумножителями. Практически процесс считывания совпадает с описанным выше сканированием поверхности оптическими микроскопами ближнего поля.

Пространственная разрешающая способность процессов записи и воспроизведения информации описанным методом определяется размерами прозрачного окна на острие оптического волокна, которые должны быть много меньше длины волны облучающего излучения. Излучение ближнего поля («порождаемое» излучение) может быть использовано для записи информации в цифровой форме. Лежащая в основе метода идея позволяет обойти обычные дифракционные ограничения и получить запись с плотностью порядка 1 Тбит/кв. дюйм. Повышение плотности записи связано с тем, что запись 1 бита информации требует гораздо меньшей площади на поверхности диска.

*Сканирующий тепловой микроскоп* с термочувствительным щупом (термопарой, изготовленной методами нанотехнологии) дает возможность измерять температуру, что позволяет получать «карты» температурных полей в электронных и оптоэлектронных наноустройствах, а также термофизические характеристики наноструктур. Миниатюрная термопара создается из материалов с разной работой выхода, соединенных вблизи острия зонда. Локальность метода зависит в основном от размеров области соединения. Быстродействие процесса измерения температуры в данном случае определяется объемом вещества в области соединения различных материалов, теплоемкостью и теплопроводностью последних. Большим достоинством метода является возможность исследования материалов любых типов, а его недостатком — низкая разрешающая способность (единицы и десятки нанометров) и невысокое быстродействие.

*В микроскопе магнитных сил (ММС)* использован принцип атомного силового микроскопа ближнего поля. Если в качестве острия в силовом микроскопе использовать магнитное острие (намагниченную железную, никелевую проволочку или зерно ферритмагнитного материала), то, сохраняя следящее устройство АСМ, получаем возможность регистрировать микрополя ферритмагнитной среды и представить их в виде карты намагниченности. Магнитно-силовой микроскоп был изобретен И. Мартином и К. Викрамасингхом в 1987 году для исследования локальных магнитных свойств образцов.

Магнитно-силовой микроскоп в своей работе использует кроме ван-дер-ваальсовых сил магнитные дипольные силы. При удалении зонда на 10 ... 50 нм от исследуемой поверхности на зонд оказывают влияние практически только магнитные силы. В этом случае отклонение зонда от прямолинейного движения связано именно с магнитным взаимодействием.

В силу малых размеров зонд МСМ можно аппроксимировать магнитным диполем. Сила  $F$ , действующая на зонд, определяется соотношением

$$F = m_0 \cdot \text{grad} H,$$

где  $m_0$  — магнитный момент зонда,  $H$  — напряженность магнитного поля.

Магнитный кластер на поверхности будет создавать вокруг себя магнитное поле, напряженность которого на расстоянии  $R$  от него равна

$$H(R) = [3\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} \cdot \mathbf{m}) - m] / R^3,$$

где  $\mathbf{r}$  — единичный радиус-вектор вдоль выбранного направления,  $m$  — магнитный момент кластера. Таким образом, сила взаимодействия между зондом МСМ и магнитным кластером равна

$$F = \text{grad} \{ [3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{m})^2 - mm_0] / R^3 \}.$$

Для дипольных моментов, ориентированных по оси  $Z$ , сила взаимодействия между зондом и кластером равна  $F_z = 6mm_0/z^4$ , а величина градиента силового поля  $dF_z/dz = 24mm_0/z^5$ .

Например, для двух кластеров железа диаметром 10 нм ( $m_0 = m \sim 9 \cdot 10^{-29} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ ), расположенных на расстоянии 10 нм, значение магнитной силы взаимодействия составляет  $\sim 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ Н}$ , а градиент силы —  $\sim 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ . Такие величины регистрирует МСМ. Чувствительность по магнитному потоку составляет  $10^{-4} \text{ Тл}$ .

Кантилевер размещается над образцом, при этом магнитная сила  $F$ , действующая на образец, приводит к изгибу кантилевера и вертикальному перемещению зонда. Это перемещение согласно закону Гука определяется механической жесткостью кантилевера ( $\sim 0,1 \dots 10 \text{ нм}^{-1}$ ). Изгиб кантилевера фиксируется с помощью оптического датчика

малых перемещений, подобно используемому датчику в системе АСМ.

Для получения МСМ-изображений (карты намагниченности) образцов используют квазистатические и колебательные методики. И в том, и в другом случае для исследования образцов со слабо развитым рельефом поверхности используется однопроходная методика, а для образцов с развитым рельефом — двухпроходная методика: при первом проходе зонд движется по поверхности образца в контакте с ней, при этом записывается рельеф поверхности образца, а при втором проходе датчик при движении повторяет рельеф поверхности, не соприкасаясь с последней, и записывает уже непосредственно силу магнитного взаимодействия.

МСМ применяется для исследования тонких пленок, нанокластеров, нанокомпозитов и наноструктур, магнитных носителей информации, используется для оптимизации магнитной записи. Метод позволяет увидеть отдельные магнитные области и домены с размерами от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

**Электросиловой микроскоп (ЭСМ)** построен на основе атомного силового микроскопа с лазерным считыванием, в котором для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Острые и образец рассматриваются как конденсатор, а с помощью электросилового микроскопа может быть измерено изменение емкости до  $10^{-22}$  Ф с полосой пропускания 1 Гц. С помощью ЭСМ можно измерить силы электростатического взаимодействия и получить картину распределения заряда на поверхности твердого тела. С его помощью можно измерить изменение потенциала вдоль поверхности образца бесконтактным методом, в том числе распределение локальных значений контактной разности потенциалов. Поскольку емкость полупроводника зависит от концентрации носителей, важным применением этого микроскопа является определение распределения профиля легирования вдоль поверхности образца или в полупроводниковых устройствах путем измерения вольт-фарадных ( $C-U$ ) характеристик с пространственным разрешением в нанометровой области.

## 6.2. Методы создания наноструктур с помощью сканирующих зондовых микроскопов

С помощью СТМ, АСМ и их модификаций можно не только исследовать рельеф поверхностей подложек, но и осуществлять модификацию этих поверхностей в нанометровых областях с целью записи на них необходимой информации, для формирования наноструктур, проведения нанолитографии и атомной сборки.

К наиболее простым устройствам, полученным с помощью зондовой нанотехнологии, относятся устройства памяти, записывающие и воспринимающие информацию в виде элементов нанометровых размеров. Ниже речь пойдет о некоторых применениях сканирующих зондовых микроскопов в нанотехнологии и прежде всего об их использовании для записи и считывания информации; физических эффектах, используемых для этих целей, и других возможностях зондовой нанотехнологии.

### 6.2.1. Физические эффекты, используемые в туннельно-зондовой нанотехнологии

Рассмотрим физические эффекты, протекающие в системе зонд–подложка, которые лежат в основе туннельно-зондовой нанотехнологии и которые используются для формирования наноструктур.

В сканирующем туннельном микроскопе при напряжении между игольчатым электродом и подложкой 5 ... 10 В и зазоре между ними величиной 0,5 нм возникают электрические поля порядка  $10^8$  В/см и более, сравнимые с внутриатомными. Преимуществами таких полей являются их локальность (в областях на поверхности подложек до 20 нм) и низкие приложенные напряжения, которые не могут вызывать ионизацию молекул и атомов в межэлектродном зазоре. При таких полях возможны плотности токов электронной эмиссии до  $10^8 \dots 10^9$  А/см<sup>2</sup>. Сверхплотный пучок энергетических электронов из игольчатого электрода может вызвать на подложке *локальный разогрев*. Локальное повышение температуры для изотропных подложек будет наблюдаться вдоль поверхности по радиусу от оси электронного пучка.



Электростатическое поле  $E$  в зазоре порождает также механическое напряжение, нормальное к поверхности электродов за счет их электростатического притяжения, которое пропорционально квадрату напряженности электрического поля:

$$\sigma = 0,5 \varepsilon \varepsilon_0 E^2,$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon$  — соответственно электрическая постоянная и относительная диэлектрическая проницаемость среды между электродами. Это поле может быть достаточным для локальных упругих и пластических деформаций поверхности металлических электродов. Например, на воздухе при полях  $E > E_0$  ( $E_0 = 2,1 \cdot 10^3 \sigma_0^{1/2}$  В/см — электрическое поле порога пластической деформации,  $\sigma_0$  — механическое напряжение, Па) возможна **локальная полевая пластическая деформация** металлической подложки в виде бугорков. Явлению локальной пластической деформации может способствовать и локальное тепловыделение при прохождении тока большой плотности через поверхностные области подложки, когда ее теплопроводность невелика. При этом более жесткий игольчатый электрод может оставаться неизменным.

При  $E > E_f$  возможно **полевое (автоэмиссионное) испарение отдельных атомов и их комплексов** с игольчатого электрода или подложки в зависимости от полярности приложенного напряжения (**массоперенос**). Здесь  $E_f$  — пороговое значение электрического поля, при котором начинается массоперенос в виде положительных ионов. Поля  $E_f$  велики и составляют величину  $\sim 10^8$  В/см. Пороговое значение  $E_f$  может быть снижено за счет локального тепловыделения и за счет лазерного облучения межэлектродного зазора.

Электронные токи с плотностями до  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, которые протекают в СТМ, вызывают не только локальный разогрев подложки, но могут оказывать и существенное **влияние** на нее в виде **пондеромоторных объемных сил**. По закону Ампера два тока, текущие в малых отрезках проводников, находящихся на некотором расстоянии друг от друга (в нашем случае зонд с током и область растекания тока в подложке), испытывают механическое (пондеромоторное) взаимодей-

ствие посредством возбуждаемых ими магнитных полей. В данном конкретном случае ситуацию можно представить следующим образом. Ток, протекающий по зонду, создает магнитное поле с индукцией  $B$ , которое воздействует с силой  $F$  на область растекания тока плотностью  $j$  в подложке. Сила  $F$ , оказывающая давление на подложку в каждой точке области растекания тока, пропорциональна величине магнитной индукции, создаваемой током зонда, и плотности тока растекания  $j$  в данной точке подложки:

$$F = k[j, B] \quad (\text{в СИ } k = 1).$$

Наибольшее воздействие будет испытывать область подложки, находящаяся непосредственно под острием зонда. Как показывает опыт, через туннельные зонды из вольфрама в защитной среде можно пропускать кратковременные токи до 100 мА. Такие токи создают небольшие магнитные поля, однако за счет сверхбольших плотностей токов значение электродинамической силы может быть существенным. Если давление будет превышать напряжение начала пластического течения материала подложки, то возможно локальное изменение свойств подложки. Этому способствует и то, что электронный пучок, входящий в подложку, вызывает ее разогрев, снижая величину напряжения пластического течения материала.

Таким образом, основными факторами, определяющими процессы туннельно-зондовой нанотехнологии, являются:

- локальные электрические поля ( $10^8 \dots 10^9$  В/см), сравнимые с внутримолекулярными и внутриатомными;
- сверхбольшие плотности токов (до  $10^9$  А/см<sup>2</sup>) и их электродинамическое воздействие;
- сверхплотные локальные потоки тепла, вызванные протекающими токами;
- возможны и внешние иницирующие воздействия (например, лазерное излучение и др.).

Таким образом, возможность создания в СТМ полей до  $10^8 \dots 10^9$  В/см и плотностей токов до  $10^9$  А/см<sup>2</sup> и управление ими в широких пределах позволяет применить их для формирования наноструктур на поверхности подложек. Напомним, что СТМ позволяет реализовать при наличии специаль-

ным образом подобранных технологических носителей высокой чистоты концепцию атмосферной нанотехнологии, причем полученные результаты не уступают по многим параметрам результатам, полученным методами нанотехнологии в глубоком вакууме.

### 6.2.2. Методы зондовой нанотехнологии

*Термополевой массоперенос.* Исследования процессов массопереноса при сближении источника частиц с подложкой на расстояние меньше 0,5 нм показывают, что влияние межатомного взаимодействия понижает потенциальный барьер между частицами. Этому способствует и приложенное электрическое поле. Все это приводит к возможности термополевой десорбции, при которой частицы переходят от более горячего тела к более холодному. Понижение потенциального барьера позволяет значительно уменьшить температуру источника горячего тела.

Данный метод осаждения вещества позволяет достичь предельно возможных значений разрешения — вплоть до монокристаллического, минимальной (определяемой скоростью проведения процесса) разности энергий между острием и подложкой и наибольшей простоты технологического оборудования.

Недостатком метода является необходимость стабилизации положения острия относительно подложки с точностью до сотых долей нанометра, что повышает требования к системе стабилизации зазора. Кроме того, в результате массопереноса с обычного острия на подложку происходит изменение профиля острия, что значительно затрудняет проведение процесса. Поэтому для совершенствования данного метода необходима разработка специализированных стабильных зондов-источников ионов.

*Метод полевого испарения* осуществляется в сильных электрических полях и применяется для переноса отдельных ионов и кластеров, а также локального удаления материала. Достоинство метода — высокая скорость процесса, недостаток — ограничения видов используемых материалов, которые должны характеризоваться сравнительно малой работой выхода ионов. В других случаях возможно нарушение формы острия.

**Метод осаждения из газовой фазы** позволяет осуществлять локальное осаждение материала за счет химических реакций разложения и синтеза. Разрешающая способность метода составляет единицы нанометров. Кроме того, метод обладает сравнительной простотой и возможностью достижения высоких скоростей осаждения при обеспечении соответствующего давления. При этом необходимо применять иглы с достаточной химической стабильностью и высокочистые газы, обеспечивать высокую чистоту газовой среды (иногда агрессивной). Необходимо учитывать, что смена состава чистого газа в процессе работы требует достаточно трудоемких технологических операций.

**Метод осаждения из жидкости** сочетает сравнительную простоту и высокую разрешающую способность (до 1 нм). К недостаткам метода относятся необходимость удаления продуктов реакции, сравнительно (по отношению к другим методам) низкая скорость движения зонда и его дополнительная изоляция при использовании электропроводящих жидкостей. Смена жидкости в процессе работы без разборки устройства значительно осложнена.

Требования к чистоте технологической среды, необходимой для обеспечения качественного технологического процесса сорбции и десорбции материала, в методах термополевой и полевой десорбции, осаждения из газовой и жидкой фаз практически совпадают. Лучший из них по потенциальным физическим возможностям (пространственному разрешению, изменению состава и производительности) — метод термополевой десорбции со специальными стабильными источниками ионов.

В дополнение к методам локального осаждения материала с помощью сканирующего туннельного микроскопа возможна модификация поверхности такими методами, как механический, полевая нанодеформация и изменение фазового состава.

**Механический метод** заключается в осуществлении контакта между иглой и подложкой и характеризуется наибольшей простотой. Однако низкая разрешающая способность, составляющая десятки нанометров, нестабильность результатов (так как деформированные области формируются в подложке, механически значительно менее твердой, чем игла),

низкая производительность из-за необходимости механического перемещения иглы на значительные расстояния и нестабильность вследствие возможности повреждения острия иглы в процессе многократных вдавливаний в поверхность ограничивают его применение.

**Метод полевой нанодеформации** осуществляется путем создания сильных электрических полей между иглой и подложкой, а также его дополнительной стимуляцией локальным разогревом за счет протекающего тока, в результате чего появляются локальные выступы. Метод характеризуется сравнительной простотой, однако ему присущи низкая разрешающая способность (составляющая десятки нанометров), сравнительно низкие скорости формирования структур (связанные с тем, что при высоких скоростях возможен отрыв формируемого выступа от подложки), а также ограниченная возможность использования материалов (сравнительно легкоплавких и пластичных).

**Метод изменения фазового состава** путем приложения сильного электростатического поля и протекания туннельного тока сравнительно прост и не требует создания специальных технологических сред. Локальность метода определяется доминирующим физическим процессом, зависящим от используемого материала (локальным разогревом, полемым воздействием, электромиграцией и др.), и может составлять единицы нанометров. В ряде случаев удастся модифицировать материал без изменения профиля его поверхности, например, в случае структурной локальной перестройки поверхности или плавления.

К наиболее простым приборам, полученным с помощью нанотехнологии, как уже отмечалось, относятся устройства памяти. Для обеспечения наивысших скоростей считывания желательно использовать носители информации с почти атомарно гладкой поверхностью. Поэтому предпочтительно создавать устройства памяти на основе изменения фазового состава материала носителя. Этим же методом в отдельных случаях можно создавать более сложные по сравнению с ЗУ структуры типа планарных квантовых интегральных схем, однако при создании более сложных трехмерных квантовых ИС необходимо использовать методы локального массопереноса.

## 6.3. Методы записи информации

Все перечисленные выше методы зондовой нанотехнологии могут быть использованы для записи и считывания информации в виде битов памяти. Способ записи определяет и вид битов памяти, в качестве которых могут служить:

- искусственный рельеф с минимальным размером бита, равным диаметру одного атома;
- магнитная структура поверхности с минимальным размером бита, равным величине магнитного домена, и выделенной ориентацией магнитного поля;
- неоднородности потенциала или заряда.

В идеальном случае процессы записи и считывания информации не должны разделяться во времени и пространстве. Это означает, что оптимальным является устройство с одной «головкой» для записи и считывания, т. е. запись и считывание должны производиться одним прибором и, желательно, одним и тем же зондом.

Для записи информации с помощью СТМ и АСМ используются эффекты локального воздействия на поверхность зондом-острием. Локальное воздействие для формирования нанорельефа поверхности подложек может осуществляться как контактным, так и бесконтактным способом. Например, для записи информации можно использовать механические свойства зонда, т. е. прямое механическое воздействие зонда на носитель информации; для химических или структурных локальных перестроек поверхности, для электронной литографии можно использовать свойства точечного источника электронов; для полевого воздействия, создания плазмы и массопереноса — свойства локального источника сильного поля; и, наконец, для создания искусственного рельефа на подложке методом термополевой и полевой десорбции атомов — свойства зонда как носителя материала для создания битов информации.

Методы записи и считывания информации разделяются на методы, требующие условия сверхвысокого вакуума, и методы, позволяющие записывать и считывать информацию в обычных атмосферных условиях или под слоем диэлектрической жидкости.

### **6.3.1. Методы записи, основанные на изменении геометрического рельефа поверхности**

#### **6.3.1.1. Прямая модификация рельефа поверхности (механический метод)**

Игольчатый электрод СТМ может быть использован как микромеханический инструмент для непосредственной обработки подложек. Первые эксперименты на монокристалле золота показали, что механическое погружение острия в мягкий металл не разрушает вольфрамовое острие, даже если острием создавать канавки, царапая им поверхность. Было также показано, что можно создавать углубления с широким спектром размеров от  $\varnothing = 2$  нм и глубиной  $h = 2$  нм до десятков нанометров. Однако было отмечено, что углубления малых размеров (до 10 нм) достаточно быстро «заплывают» в результате диффузии атомов золота, особенно хорошо это заметно в условиях высокого вакуума. При использовании платинового острия была обнаружена его деградация из-за мягкости этого материала. Эксперименты по прямому погружению на воздухе вольфрамового острия в тонкий слой золота, нанесенного на кремниевую подложку, показали, что углубления  $\varnothing \geq 20 \dots 30$  нм достаточно стабильно сохраняют свою форму и могут быть «прочитаны» не только как 1 бит информации, но и градированы по глубине и диаметру. Время создания одного бита информации  $\sim 30 \dots 500$  мкс.

Механическая запись острием СТМ осуществлялась и на других поверхностях: на атомно-гладких поверхностях Si(100) и Si(001) в условиях сверхвысокого вакуума удалось получить ямки  $\varnothing \geq 2 \dots 1$  нм с хорошей стабильностью и воспроизводимостью.

Для контактного формирования нанорельефа с помощью СТМ целесообразно использовать адсорбат воздуха или другого газа, находящегося на поверхности игольчатого электрода и подложки, который предотвращает непосредственное касание электродов и, следовательно, исключает их «холодную сварку». Наличие пленок окислов на поверхности электродов, также как и адсорбат, предотвращает холодную сварку электродов.

Для успешного контактного формирования нанорельефа поверхности подложек при наличии адсорбата необходимо выполнить следующие условия.

1. При пластической деформации подложки под действием игольчатого электрода за время касания  $t_k$  происходит выдавливание адсорбата из области соприкосновения. Для предотвращения непосредственного касания электродов необходимо выполнение условия  $t_k < t_b$ , где  $t_b$  — время выдавливания адсорбата.
2. Механическое напряжение начала пластической деформации игольчатого электрода  $\tau_{\text{и}}$  (чтобы он не изменял свою форму) должно превышать аналогичное напряжение для подложки  $\tau_{\text{п}}$ , т. е.  $\tau_{\text{и}} \geq k \tau_{\text{п}}$ , где  $k$  — коэффициент запаса динамической прочности игольчатого электрода, учитывающий знакопеременную нагрузку, приходящуюся на его поверхность,  $k = 4$ .

Для реализации контактной нанотехнологии с помощью туннельного зонда разработан и изготовлен игольчатый электрод с проводящим кристаллом алмаза. Игольчатые электроды с алмазными остриями для контактной модификации поверхности подложек имеют несомненное преимущество перед металлическими зондами за счет своей твердости и износоустойчивости.

#### 6.3.1.2. Электронно-стимулированное осаждение или травление

Один из способов нанесения на поверхность битов информации — осаждение материала из газовой фазы (металлоорганики). Наиболее вероятный механизм в этом случае — разложение газообразного металлоорганического соединения под действием эмитировавших из острия электронов и осаждение металла на подложку. Для этого острие отодвигается от поверхности и прикладывается высокая разность потенциалов (до 200 В), т. е. осуществляется режим автоэмиссии. В результате такого воздействия ( $\sim 0,25$  мс) появляются металлические холмики  $\varnothing \geq 10$  нм или линии такой ширины, состоящие из последовательно полученных холмиков.



Носителями информации также могут служить ямки травления. Для травления ямок на поверхности Si(111) можно использовать газообразный  $WF_6$ . Этим способом получены структуры диаметром 10 нм и глубиной 12 нм. Однако это достаточно длительный процесс, создание одной ямки занимает около 1 с.

Один из интересных экспериментов по записи и стиранию информации на поверхности графита был проведен с органическими молекулами. Информация записывалась на поверхности монокристалла графита с помощью СТМ на воздухе в капле диэтилгексилфталата или диметилфталата. Получалось хорошее изображение атомарной структуры поверхности. После приложения импульса  $U > 3,5$  В длительностью 100 мс на поверхности обнаруживается холмик диаметром  $\sim 0,4$  нм. Эта структура формируется разрывом связи в органической молекуле и «пришпиливанием» ее фрагмента к поверхности графита. Вероятность этого процесса приближается к 100% при  $U \geq 3,75$  В. Эта величина хорошо согласуется с энергией единичной связи С–С в этих органических соединениях, разрыв которой и определяет первый этап создания бита. Эта структура может быть убрана повторным импульсом над нею, порог ее разрушения  $U \geq 4,5$  В. Это, по-видимому, один из первых примеров обратимой записи и стирания бита информации столь малых размеров.

### 6.3.1.3. Массоперенос с помощью острия

Как одну из возможностей создания на поверхности рельефов или рисунков нанометровых размеров следует рассматривать массоперенос с использованием острия. Способ основан на использовании ионного пучка, создаваемого при помощи десорбции частиц с острия в сильных электрических полях. Если разность потенциалов между иглой и поверхностью составляет величину порядка 10 В, то при величине зазора  $10^{-9}$  м напряженность поля составит  $10^{10}$  В/м. При таких больших значениях напряженности поля возникает не только туннельный ток, но и массоперенос за счет полевого испарения атомов или молекул в виде ионов с иглы и их конденсации на поверхности пластины (или наоборот — в зави-

симости от полярности поля) при комнатной или даже более низкой температуре.

Если в качестве электрода использовать острие, то напряженность электрического поля максимальна на его вершине и уменьшается к периферии. Это приводит к локализации образующегося пучка в пределах узкого телесного угла. Оценки показывают, что при малых расстояниях между острием и подложкой область конденсации частиц на поверхности имеет размеры того же порядка, что и диаметр острия. При использовании стандартной технологии изготовления острий с термически равновесной формой можно рассчитывать на получение рисунка с шириной линии  $\sim 10 \dots 20$  нм. Однако это не предел, поскольку в настоящее время, как уже говорилось ранее, разработан ряд приемов, позволяющих добиться образования микроострий значительно меньших размеров, вплоть до атомного.

Уход частиц вследствие десорбции приводит к расходу материала и соответствующему изменению геометрии острия, а также режимов работы источника. Поэтому необходимо их восполнение, что может быть осуществлено путем поверхностной диффузии из резервуара, расположенного недалеко от вершины острия.

Практическая реализация этого метода была осуществлена следующим образом. На острие СТМ из вольфрама был нанесен тонкий слой галлия, острие поднесено к поверхности (арсенид галлия) на расстояние 100 нм и осуществлен режим массопереноса, с успехом применяемый в так называемых жидкометаллических источниках. В сильном поле (разность потенциалов 200 В) Ga образует микроострие — конус Тейлора — и с его конца идет эмиссия ионов. Таким образом удалось нанести рисунок, ширина линии которого составляла 100 нм. Дальнейшему уменьшению размеров препятствует ограничение на расстояние от острия до подложки порядка 100 нм, так как на меньших расстояниях возникают значительные силы притяжения, которые деформируют конус Тейлора. Преимуществом такого источника перед обычным жидкометаллическим является то, что эмитируемые ионы имеют небольшую энергию и не создают значительных дефектов на поверхности полупроводника. Этот способ нане-

сения информации при наличии резервуара распыляемого вещества обеспечивает большой ресурс работы, но, к сожалению, требует вакуумных условий, а при создании практических приборов это ограничивает область его применения.

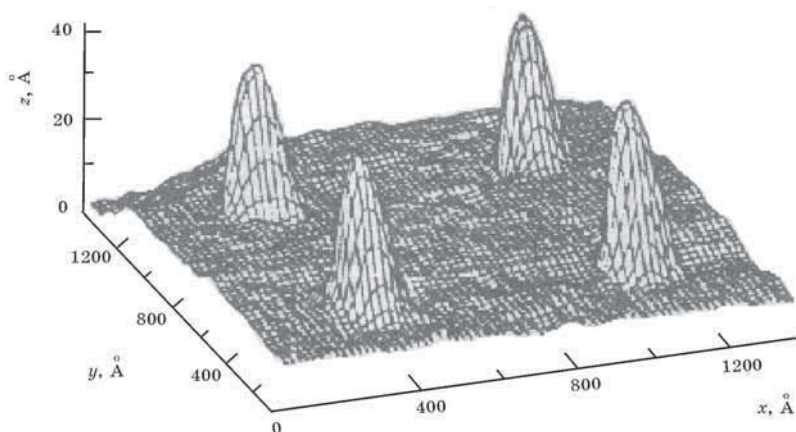
Значительные успехи были достигнуты при использовании золотого острия в СТМ и для считывания, и для нанесения информации полевой эмиссией ионов золота. Золото было выбрано по двум причинам: оно имеет низкий порог для полевого испарения и не окисляется на воздухе. Последнее дало возможность произвести полевое испарение на воздухе, что существенно повышает ценность этого метода.

Запись, иллюстрируемая рис. 6.20, представляет собою строго определенную структуру холмиков, нанесенных в заранее выбранных местах. Острие изготавливалось из золотой проволоки диаметром 250 мкм. Запись рельефа осуществлялась при величине туннельного тока 0,1 нА и разности потенциалов 100 мВ. Для записи одного бита (холмика) прикладывался короткий импульс (несколько сотен наносекунд), за время которого обратная связь не успевала отвести острие на большие расстояния. Структура, показанная на рисунке, создана импульсами с амплитудой 3,6 В и продолжительностью 600 нс, размер бита 10 ... 20 нм по основанию, высота ~2 ... 3 нм. По окончании записи не замечено каких-либо изменений формы острия.

Интересна возможность создания ямок тем же методом полевой эмиссии с использованием другой полярности приложенного напряжения. Считывание с помощью СТМ рельефа ямок на сверхгладкой поверхности может быть произведено значительно быстрее, чем рельефа в виде холмиков.

Поскольку напряжение на управляемой игле может составлять несколько вольт, оно становится сравнимым с контактной разностью потенциалов. Поэтому для реализации управляемого массопереноса необходимо иметь информацию о локальных значениях контактной разности потенциалов. Эту информацию также можно получить с помощью туннельного микроскопа.

**Измерение контактной разности потенциалов** проводится методом Томсона–Зисмана. Разность потенциалов между



**Рис. 6.20.** Запись информации с помощью полевой эмиссии с золотого острия

иглой и поверхностью  $V = V_d + V_c$ , где  $V_d$  — приложенная разность потенциалов,  $V_c$  — контактная разность потенциалов между иглой и соответствующей областью на поверхности пластины.

Если емкость между иглой и пластиной равна  $C_d$ , то на этих электродах под действием разности потенциалов возникает заряд  $q = C_d V$ .

При вибрации иглы, приводящей к периодическим изменениям расстояния между иглой и пластиной, емкость  $C_d$  также будет периодически меняться. При фиксированном значении разности потенциалов  $V$  во внешней цепи появится переменный ток  $I(t) = V_d C_d / dt$ , который может обратиться в нуль, если прикладываемое внешнее напряжение будет равно по величине и противоположно по знаку локальной контактной разности потенциалов. Поэтому, если настроить измерительную схему на условие отсутствия тока, то можно измерить распределение контактной разности потенциалов по поверхности пластины.

Получаемое разрешение зависит от расстояния ( $d$ ) острия иглы до поверхности. При  $d \gg R$ , где  $R$  — радиус острия иглы, и  $l \gg R$ , где  $l$  — длина иглы, радиус области разре-

шения на плоской поверхности составляет  $\geq 3d$ . При  $R > d$  ( $l \gg d$ ) величина радиуса области разрешения  $\geq 2R$ .

Таким образом, использование СТМ для локального управляемого массопереноса является одним из путей получения предельной микроминиатюризации при создании интегральных схем и нанoeлектронных устройств.

#### 6.3.1.4. Термополевой способ записи

Этот способ записи требует гладкой поверхности, однородности материала и изотропности травления. К таким материалам относятся металлические стекла (МС). Рельеф поверхности МС с помощью ионного травления может быть сглажен вплоть до  $\Delta h < 0,1$  нм, так как аморфные стекла однородны и в них отсутствуют границы раздела зерен (в отличие от того, как это имеет место в поликристаллических материалах) и нет анизотропии травления, как у монокристаллов. Следовательно, МС являются идеальными подложками для модификации поверхности с нанометровым масштабом, т. е. искусственно созданные структуры будут различимы даже на атомном уровне.

На гладкой поверхности таких металлических стекол в СТМ была получена структура нанометровых размеров. Техника модифицирования поверхности МС основана на возможности введения локально с помощью СТМ большой порции энергии, увеличив плотность туннельного тока и разность потенциалов между острием и подложкой. Это приводит к локальному разогреву поверхности подложки. Область разогрева в МС в 100 раз меньше, чем в кристаллических материалах, за счет малого среднего свободного пути электрона, в результате в малом объеме температура повышается на несколько сот градусов. В зависимости от величины тока и электрического поля в этой локальной области может происходить кристаллизация, диффузия или плавление. В последнем случае в электрическом поле, создаваемом острием, за счет электростатических сил происходит вытягивание к острию материала МС и образование конусов Тейлора. После уменьшения туннельного тока до обычного значения для считывания изображения форма конуса сохраняется.

Таким образом были получены структуры на МС:  $\text{Rh}_{25}\text{Zr}_{75}$ ;  $\text{Co}_{35}\text{Tb}_{65}$ ;  $\text{Ir}_{28}\text{V}_9\text{Mo}_{63}$ . Размеры конусов варьируются в зависимости от выбранного режима модификации: диаметр от 35 до 5 нм, высота от 10 до 1 нм, т. е. можно получить высокую плотность записи. Не было замечено деградации формы конусов при комнатной температуре в течение часов. Запись и считывание производились в условиях сверхвысокого вакуума.

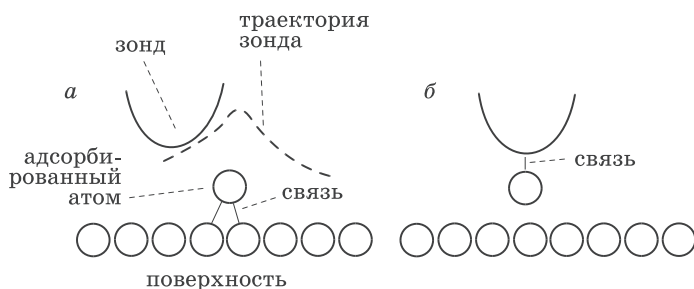
Накопление и считывание информации с помощью изменения топографии обладает преимуществами высокой плотности записи. Поатомная сборка позволяет получить плотность записи  $10^{14}$  бит/см<sup>2</sup>, запись конусами (холмиками) и ямками с  $\varnothing \sim 25$  нм дает плотность  $>10^{11}$  бит/см<sup>2</sup>.

Приведенные цифры, конечно, в известной степени теоретические, так как для практического воплощения в реально действующих накопителях необходимо решить большое число проблем как на уровне исследовательских работ, так и на уровне технологических разработок.

#### 6.3.1.5. Атомная сборка

С помощью сканирующего туннельного микроскопа можно не только исследовать электронную и атомно-молекулярную структуры поверхности проводящих материалов, но и формировать нанообъекты из отдельных атомов, а также производить запись информации на атомном уровне, используя для этого перенос атомов с помощью острия СТМ вдоль поверхности. Почти сразу же после изобретения СТМ было предложено и реализовано несколько способов манипулирования отдельными атомами и молекулами на поверхности твердого тела. Это позволяет конструировать требуемые наноструктуры поатомно, шаг за шагом прибавляя необходимые атомы к собираемому объекту. Для этого вначале необходимые атомы осаждаются на подложку, например, из газовой фазы произвольным образом, а затем с помощью игольчатого электрода СТМ производится атомная сборка по заранее намеченному плану.

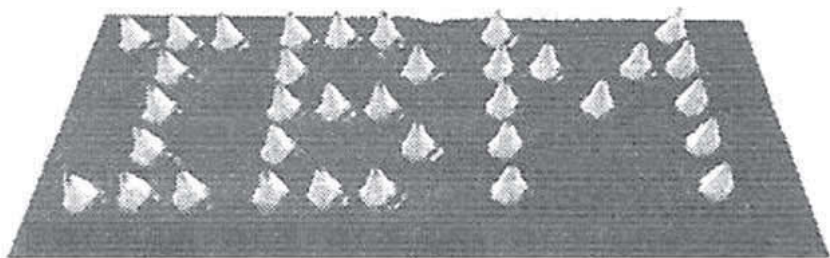
Рассмотрим этот процесс несколько подробнее. Допустим, что на поверхности материала имеется адсорбированный атом, удерживаемый в определенной позиции теми или ины-



**Рис. 6.21.** Иллюстрация траектории острия СТМ над адсорбированным на поверхности материала атомом: *а* — режим изображения, *б* — режим манипуляции

ми связями с атомами подложки. Когда в процессе сканирования в режиме неизменного туннельного тока зонд подходит к этому адсорбированному атому, его траектория искажается (рис. 6.21, *а*), что и служит источником информации о топологии поверхности. Расстояние между острием и адсорбированным атомом таково, что любые силы между ними малы по сравнению с силами, связывающими атом с поверхностью, так что адсорбированный атом при прохождении над ним острия остается на месте. Если острие подходит ближе к адсорбированному атому (рис. 6.21, *б*) так, что взаимодействие острия с атомом становится сильнее взаимодействия между ним и поверхностью, острие может потянуть атом за собой. Захваченный атом можно оставить в любой точке поверхности путем увеличения расстояния между острием и подложкой.

Процессы захвата и сброса атома с иглы можно сделать более надежными, меняя приложенное к ней напряжение в ту или иную сторону. Адсорбированные на поверхности материала атомы можно таким способом перегруппировать и поатомно строить на поверхности различные наноструктуры. С целью уменьшения тепловых колебаний, которые могут вызывать термодиффузию атомов по поверхности и разрушить создаваемые структуры, ее охлаждают до температуры жидкого гелия. Для сохранения чистоты поверхности такие манипуляции приходится осуществлять в условиях сверхвысокого вакуума.



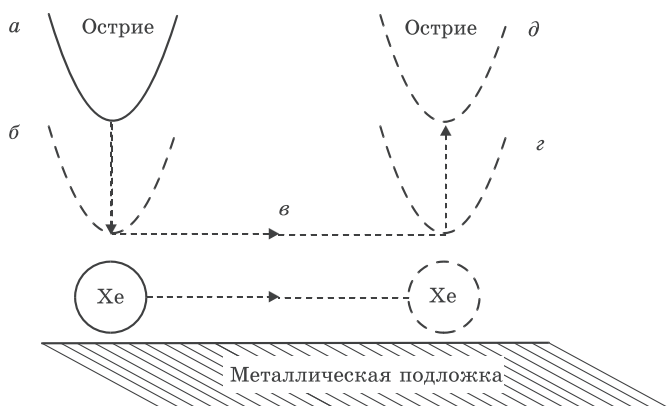
**Рис. 6.22.** Формирование трехбуквенного изображения из атомов ксенона на никелевой подложке

Возможности СТМ по манипулированию отдельными атомами продемонстрировали сотрудники исследовательского центра корпорации IBM, которые написали трехбуквенное название своей фирмы, используя для этой цели 35 атомов инертного газа — ксенона, точно разместив их на поверхности охлажденного кристалла никеля (рис. 6.22).

Вначале поверхность монокристалла Ni(110) была тщательно очищена в сверхвысоком вакууме бомбардировкой ионами аргона и отжигом в кислороде, чтобы убрать связанный с поверхностью углерод. В результате получилась атомно-гладкая грань с прямоугольной элементарной ячейкой. Монокристалл никеля охладили до 4 К и на его поверхность осадили атомы ксенона, которые хаотично расположились на его поверхности. Изображение поверхности кристалла никеля с этим нерегулярным расположением атомов ксенона было получено с помощью СТМ. А затем с помощью игольчатого электрода того же СТМ было осуществлено перемещение атомов в заранее намеченные места.

Атомы ксенона связаны с поверхностью электростатическими силами и силами Ван-дер-Ваальса, которые могут быть ослаблены при взаимодействии их с острием СТМ. Это достигается переходом работы СТМ из режима считывания изображения (малый туннельный ток, малая разность потенциалов и достаточно большое расстояние от вершины острия до адсорбированного атома) (рис. 6.23, а) в режим взаимодействия (рис. 6.23, б), когда острие приближается к вы-



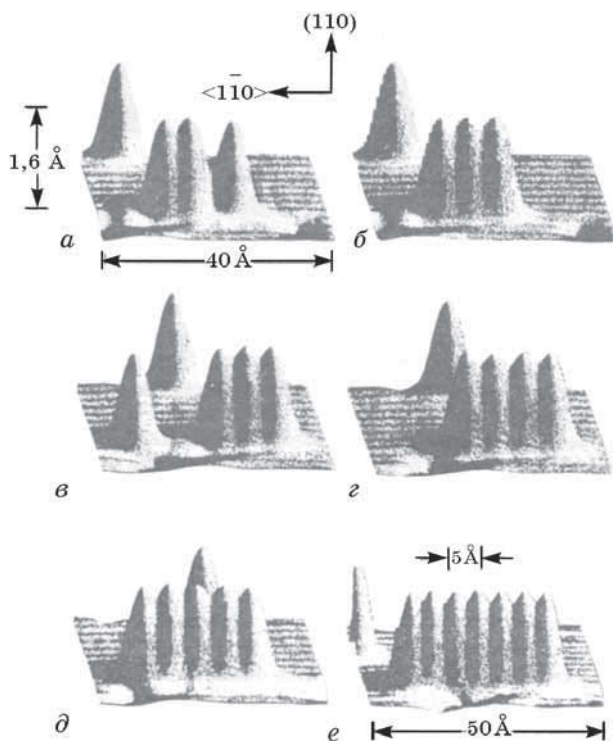


**Рис. 6.23.** Иллюстрация модели процесса перемещения атомов Хе:  
*a, d* — положения острия при считывании изображения;  
*a, б* — перемещение острия для захвата атома;  
*б, в* — перемещение атома

бранному для перемещения атому. Теперь, если острие перемещается, то атом Хе «тянется» за ним и может быть перемещен в нужное положение. Затем знак потенциала острия меняется на противоположный, зонд поднимается, а атом остается на поверхности в заданном месте. На рис. 6.24 приведены промежуточные ступени сборки. Здесь представлено трехмерное изображение атомов Хе, адсорбированных на монокристалле Ni, атомная структура которого видна в виде полос вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ .

Из изображения видно, что атомы Хе поставлены на расстоянии 0,5 нм друг от друга. Это минимально возможное расстояние, оно определяется размером элементарной ячейки на поверхности никеля и взаимодействием Хе–Ni. Расстояние между атомами в линейной цепочке постоянно с точностью до 0,02 нм, за исключением крайних атомов.

По-видимому, система Хе–Ni не является исключением для позиционирования атомов с помощью СТМ. Возможно, что такой способ годится и для перемещения молекул. Стабильность искусственно полученных структур высока, однако следует помнить, что это делается при низкой температуре. Время, которое потребовалось для описанного прицельного



**Рис. 6.24.** Трехмерное изображение последовательных стадий создания линейной цепочки Хе на Ni(100) вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ . Светлые полосы — ряды атомов Ni, а атомы Хе — в виде конусовидных выступов

переноса, составило около одного часа. Понятно, что в настоящее время для технического воплощения этот способ не годится, это — лишь первый эксперимент, и такая атомная сборка иллюстрирует скорее уникальные возможности СТМ, которые могут быть использованы, например, при сборке самовоспроизводимых биологических объектов или уникальных «нанoeлектронных схем» искусственного интеллекта.

Таким образом, использование СТМ для локального управляемого переноса атомов является, по-видимому, единственным путем получения предельной микроминиатюризации при создании интегральных наносхем.

Другим примером, показывающим уникальные возможности СТМ по манипулированию отдельными атомами, является формирование такой структуры, как квантовый «загон».

### 6.3.1.6. Квантовый «загон»

На рис. 6.25 показано СТМ-изображение так называемого «квантового загона», образованного 48 атомами железа, которые расположены вдоль окружности радиусом 7,3 нм. Атомы устанавливались на своих местах при помощи щупа туннельного микроскопа. Подложкой служила чистая медь, на поверхности которой существуют группы свободных электронов, образующих двумерный электронный газ. При столкновении таких электронов с атомами железа происходит их частичное отражение. Показанная на рисунке кольцевая структура (внутри загона) была сформирована для загона в нее свободных электронов, в результате чего они попадают в квантовые состояния. Кольцевые выступы внутри структуры соответствуют трем квантовым состояниям этой двумерной, круглой потенциальной ямы и представляют собой пространственное распределение электронной плотности, предсказанное квантовой теорией. Это изображение получено в СТМ при таком расстоянии между острием и поверхностью, при котором ни один атом не может быть перемещен. Адсорбированные атомы в этой структуре практически не связаны друг с другом.

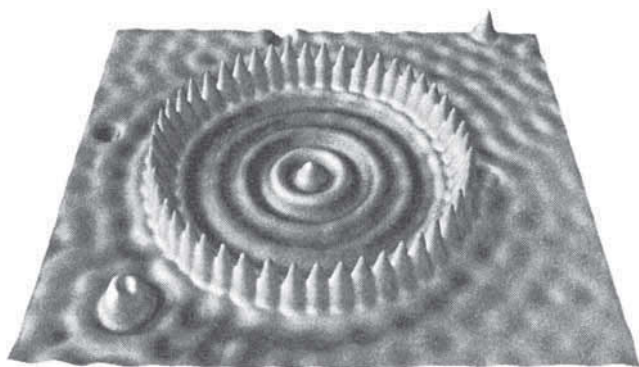


Рис. 6.25. СТМ-изображение «квантового загона»

Из-за низкой производительности, трудности построения трехмерных структур, а также необходимости охлаждения подложки жидким гелием и поддержания высокого вакуума СТМ-манипуляция не может пока считаться технологией, пригодной для крупномасштабного производства наноструктур. Важно, однако, то, что она демонстрирует возможность поатомного конструирования сложных объектов и может быть использована для создания структур типа квантового загона, интересных с физической точки зрения. Эксперименты такого рода позволяют изучать физику наноразмерных структур и исследовать возможности их практического использования.

### **6.3.2. Методы записи, основанные на изменении магнитной структуры поверхности**

Возможность реализации магнитной записи с высокой плотностью с использованием СТМ/АСМ связана с уменьшением величины перепрограммируемой магнитной области в термомагнитной или магнитооптической системе накопления. Процесс записи основан на локальном нагреве нормально к поверхности намагниченного ферритмагнитного тонкого слоя в присутствии внешнего магнитного поля, которое изменяет направление магнитного вектора в нагреваемой области. При охлаждении образованный в нагретой области домен несет заданную информацию. Обычно локальный нагрев достигается лазерным пучком, пятно разогрева которого при использовании имеющейся в настоящее время техники не может быть сделано меньше одного микрометра в диаметре. Использование локального СТМ-нагревателя вместо лазера позволяет уменьшить область разогрева до  $\varnothing \leq 25$  нм. Таким образом, плотность записи увеличивается. Чтение термо-СТМ-магнитной записи с нанометровым разрешением может быть осуществлено с помощью микроскопа магнитных сил.

Термомагнитная запись в нанометровом диапазоне может быть реализована на носителях, подобных используемым в настоящее время для термомагнитной записи, но высокой однородности. Это продемонстрировано на примере ферритмагнитного сплава на основе редкоземельного металла —

аморфного стеклообразного  $\text{Co}_{35}\text{Tb}_{65}$  слоя. Поверхность обрабатывалась термополевым способом и формировались конусы, величина которых соответствует той области, где материал подложки расплавлялся. Достигнута высокая плотность записи, ширина на полувысоте конуса составляет около 5 нм. Показано, что такую локальную термическую обработку можно провести в присутствии магнитного поля, а это значит, что имеется возможность направленно поляризовать области, размеры которых составляют несколько нанометров. Плотность записи соответствует  $3 \cdot 10^{11}$  бит/см<sup>2</sup>.

Для практической реализации рассмотренного способа необходимо соединить в приборе способ СТМ-нагрева, способ намагничивания и считывания магнитной информации с высокой разрешающей способностью.

### 6.3.3. Оценка методов записи и считывания информации с использованием сканирующего туннельного микроскопа

**Плотность записи**, осуществленной поатомной сборкой, составляет до  $10^{14}$  бит/см<sup>2</sup> и сопоставима с поверхностной плотностью атомов твердого тела. Оценка площади, занимаемой одним битом информации при условии хорошей воспроизводимости считывания, составляет  $6 \times 6$  нм<sup>2</sup>. При этих условиях плотность записи составляет  $>10^{12}$  бит/см<sup>2</sup>. При механической записи информации стабильным и воспроизводимым является рельеф  $\varnothing = 25$  нм, что обеспечивает запись с плотностью  $>10^{11}$  бит/см<sup>2</sup>. Все эти цифры значительно превышают плотность записи используемых сегодня устройств: плотность записи в цифровых лазерных дисках составляет  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>, а в обычных магнитных —  $10^6 \dots 10^7$  бит/см<sup>2</sup>.

Однако надо иметь в виду, что столь высокие плотности записи оценены только математически. Для реализации их необходимо решить ряд вопросов, в том числе и вопрос, связанный с закреплением и сохранением рельефа, созданного записью.

**Скорость записи** определяется длительностью импульсов записи и может быть ограничена частотой сканирова-

ния по строкам. При длительности импульсов записи 100 нс (что соответствует скорости записи примерно 1 Мбайт/с), размере бита 6 нм и длине строки 500 мкм (получено на СТМ-накопителе) необходимая частота строк составит  $6 \text{ нм} / (500 \text{ мкм} \cdot 100 \text{ нс}) = 120 \text{ Гц}$ . Пьезодвигатели, используемые для развертки по строкам, обычно могут обеспечить скорость развертки до нескольких сотен герц. Таким образом, быстродействие пьезодвигателя не ограничивает скорость записи.

**Скорость считывания.** Если поверхность, на которой записана информация в виде ямок, имеет шероховатость атомных размеров, то считывание информации можно производить в режиме «пролета» острия над поверхностью: моменты пропадания туннельного тока будут фиксировать наличие ямок. Скорость считывания тогда будет определяться частотой пропускания усилителя туннельного тока, которая, по-видимому, не может быть более 100 кГц.

Скорость считывания может быть увеличена путем использования оптического способа регистрации — оптического микроскопа ближнего поля. При оптическом способе регистрации быстродействие может быть таким же, как и в магнитооптических устройствах памяти. Скорость записи и считывания повышается при использовании многоострижных СТМ, что с техникой встраиваемых СТМ, по-видимому, не является отдаленным будущим.

**Требования к поверхности носителя информации.** Несомненным начальным условием для формирования структур с нанометровыми размерами является наличие гладкой поверхности носителя информации. При стремлении к атомным размерам необходима атомная гладкость, причем не только геометрического, но и потенциального рельефов. Достаточно просто может быть выбран критерий соотношения геометрического размера бита информации,  $h_b$ , и неровности поверхности,  $H$ , на которую наносится информация:  $h_b > 5H$ , но такое механическое условие может быть оправдано лишь при  $h_b$ , значительно превышающем атомные размеры, но и тогда требование однородности потенциального рельефа должно быть выполнено.

При переходе к размерам бита, близким к атомным, требуется супергладкая (субатомногладкая) поверхность. Это требование выполнимо. Если сравнить размеры диаметров атомов Ni (0,324 нм) и Xe (0,248 нм), то на первый взгляд на атомногладкой поверхности монокристалла Ni трудно различить один атом Xe. Однако изображение СТМ показывает совершенно другое. Атомногладкая плотноупакованная поверхность монокристалла никеля выглядит сверхатомногладкой, т. е. «шероховатость», видимая в СТМ, значительно меньше размеров свободного атома. Это становится понятным, если помнить, что металл представляет собою ионные остовы атомов элемента, погруженные в желе из электронов, которые и формируют электрический «рельеф» поверхности, экранируя и сглаживая его на порядок по сравнению с атомными размерами. В данном примере Xe создает рельеф высотой 0,16 нм, а неровности поверхности Ni составляют сотые доли нанометра. Конечно, дефекты упаковки Ni(100) превышают эти размеры.

Из сказанного ясно, что для носителя информации необходимо выбирать гладкую поверхность. К настоящему времени разработаны технологические приемы создания гладких поверхностей как аморфных, так и монокристаллических материалов. К ним относится технология получения гладких оптических поверхностей для коротковолновой области спектра, которая стала очень интенсивно развиваться в последние годы в связи с широким использованием в науке и технологии синхротронного излучения. Другими примерами являются технологии ионного сглаживания и молекулярно-пучковой эпитаксии. В технологии получения многослойных отражающих покрытий используют аморфные углеродные слои, сглаживающие рельеф массивной подложки. В качестве подложек с высокой степенью гладкости используются электрохимически полированные пластины Si, сколы кристаллов высоко ориентированного пиролитического графита, монокристаллические слои высокотемпературного сверхпроводника и др.

В итоге можно сделать вывод о перспективности работ в области создания систем записи-считывания на основе ближнепольного оптического микроскопа (БОМ), СТМ, АСМ,

МСМ и других. Для создания практически значимой системы записи и считывания информации высокой плотности необходимо решить следующие задачи. В области увеличения скорости записи и считывания информации необходимо увеличение полосы пропускания измерителей туннельного тока; повышение резонансной частоты пьезодвигателей; переход на СТМ-оптический способ считывания, а также использование многоострийной системы записи — считывания и соединение их с планарной микроэлектроникой. В области записи информации необходимы разработки новых методов получения носителей информации с атомно-гладкой поверхностью большой площади; стабилизации записанной информации, закрепления места записи бита на атомном уровне, а также создание носителей магнитной информации — высокооднородных по поверхности, с нанометровыми размерами магнитных доменов.

Из области разработок новых материалов для запоминающих устройств можно привести пример очень перспективных и многообещающих материалов, таких как *наностекла*.

#### 6.3.4. Наностекла — новая запоминающая среда

Из общих соображений ясно, что уменьшение размеров кристаллитов (кристаллических зерен) до нанометровых масштабов позволит создать из стеклообразных материалов новые, очень перспективные оптические среды (с очень высокими или регулируемыми коэффициентами преломления и т. п.). Такие среды, уже получившие название наностекол, сейчас интенсивно изучаются во многих лабораториях. Эти исследования касаются прежде всего структуры наностекол и возможности их применения в оптических устройствах.

В первую очередь, речь идет о создании на поверхности стекол сотовых структур и заполнении таких сот «столбиками» из различных наноматериалов. Например, этим методом уже создана сверхтонкая пленка (мембрана) из наностекла окиси кобальта в виде плоских сот (с диаметром 13,3 нм), разделенных сверхтонкими стенками или перегородками (с толщиной около 1 нм).



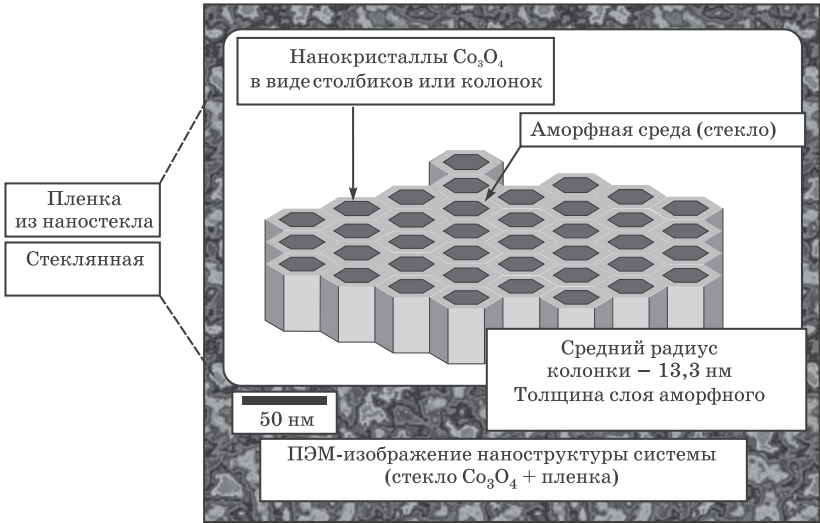
Такие пленки могут рассматриваться в качестве особых стекол, в которых аморфный материал стенок заполняет упорядоченную структуру, показанную на рис. 6.26. Обнаружено, что коэффициент преломления таких стекол (являющихся, фактически, сочетанием нанокристаллитов и аморфных зерен) может изменяться в очень широких пределах. Точный механизм этого эффекта пока не раскрыт, однако он, несомненно, обусловлен особенностями поведения электромагнитных полей в чередующихся слоях наноразмерных кристаллических и аморфных областей. В ближайшие годы такие материалы будут все шире применяться для создания новых, высокоэффективных устройств хранения и передачи цифровой информации. Плотность записи информации в таких средах уже достигла 100 Гбит/кв. дюйм. В настоящее время стоит задача создать сеть оптической связи с плотностью записи до 1 Тбит/кв. дюйм, а также создать объединенную систему из наностекол и коротковолновых лазеров, что позволит производить сверхмощные оптические запоминающие устройства и пленочные экраны с повышенной четкостью изображения.

Таким образом, можно ожидать, что в недалеком будущем станет возможным использование электронных схем памяти с размерами элементов в нанометровом диапазоне.

## 6.4. Электрохимический массоперенос

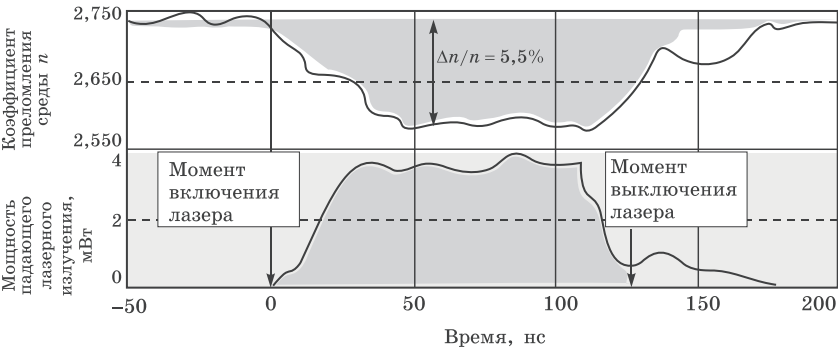
Помимо рассмотренных выше применений, СТМ может быть использован для проведения электрохимических процессов, например таких как травление с высоким разрешением полупроводников, погруженных в электролит, а также электрохимическое осаждение атомных слоев металлов. Для получения высокого разрешения работать должен только острый конец зонда длиной  $\sim 1 \dots 2$  мкм. Остальная часть зонда изолируется от электролита, для чего она заключается в диэлектрическую оболочку. Один из вариантов изоляции состоит в том, что на зонд надевается стеклянный капилляр и стекло оплачивается. Такая модификация СТМ получила название электрохимический сканирующий туннельный микроскоп (ЭСТМ), в котором образец может перемещаться

В стекле формируются нанокристаллические образования, позволяющие изменять коэффициент преломления среды в широких пределах



Возможность регулирования коэффициента преломления и скорости отклика системы при лазерном облучении

Длина волны лазерного излучения 650 нм



Чередование нанокристаллов и аморфных зерен («стеклянная» фаза) создает новые возможности управления коэффициентом преломления в широких пределах. Эффект возникает из-за преломления в колонках и отсутствия преломления в аморфных средах

Рис. 6.26. Пленки из наностекол

в плоскости  $X-Y$ , а тонкая металлическая игла может перемещаться в  $Z$ -направлении с нанометровым разрешением. В качестве зонда обычно используется платина, не подверженная химическому взаимодействию с электролитом. В ЭСТМ и образец, и зонд заключены в электрохимическую ячейку. С помощью отрицательной обратной связи зонд удерживается на расстоянии  $\sim 1$  мкм от подложки (это расстояние значительно больше, чем в СТМ) за счет сохранения постоянного тока Фарадея в электролите.

При травлении полупроводниковой подложки процесс можно активировать освещением. Например, подложку GaAs можно подвергнуть фотоэлектрохимическому травлению в растворе NaOH. При помещении иглы и подложки в раствор электролита, приложении к игле отрицательного смещения и освещении идет фотоанодное травление GaAs дырками, генерированными светом на границе раздела полупроводник–раствор. С помощью ЭСТМ протравлены линии в GaAs шириной 300 нм.

Электрохимическим методом можно проводить осаждение слоев металлов на проводящую подложку. По сути дела этот метод представляет собой электролиз — совокупность электрохимических процессов, проходящих на электродах, погруженных в электролит, при прохождении по нему электрического тока. В результате этих процессов вещества, входящие в состав электролита, выделяются в свободном виде. Проводимость электролита — ионная, прохождение тока в нем связано с переносом вещества. На аноде происходит электрохимическое окисление — отрицательно заряженные ионы становятся нейтральными атомами и выделяются из раствора, а на катоде — восстановительная реакция: положительные ионы получают недостающие электроны. Согласно первому закону Фарадея, масса  $M$  выделившегося на аноде вещества пропорциональна силе тока  $I$  и времени  $t$  прохождения этого тока через электролит:

$$M = kIt.$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется электрохимическим эквивалентом данного вещества, который равен

$$k = \eta m / ge,$$

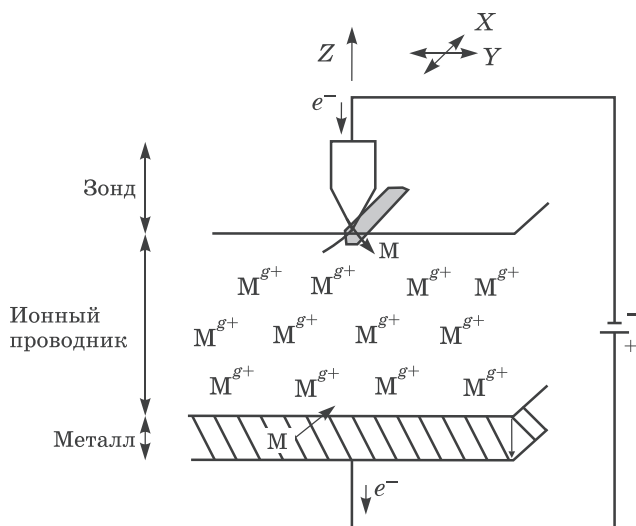
где  $m$  — масса металлического иона,  $g$  — кратность ионизации иона,  $e$  — заряд электрона,  $\eta$  — эффективность тока, затрачиваемая на массоперенос, поскольку кроме ионной составляющей тока имеется электронная составляющая тока.

На металлический анод можно поместить полупроводниковую пластину и тогда с помощью острого зонда на нее можно с высоким разрешением осадить тонкие металлические слои с необходимым рисунком.

Электрохимическим методом можно проводить осаждение металла на проводящую подложку из полимерных ионных проводников. Отличительная особенность такого нанесения состоит в том, что пространство между зондом и поверхностью металлической подложки заполняется полимерной пленкой с ионной проводимостью толщиной  $0,1 \dots 1$  мкм и более, служащей средой для электрохимической реакции.

Для того чтобы слой полимера заменил раствор электролита, полимер должен содержать не связанные с молекулярными цепочками анионы или катионы, свободно перемещающиеся в полимерном слое. Методика создания такого полимерного слоя включает в себя несколько этапов. В случае осаждения серебра на полимерный слой процедура получения полимерной пленки с ионной проводимостью сводится к следующему. На металлическую подложку наносятся капли раствора, например нафiona (1 мас. %) в этаноле, из которого центрифугированием (скорость вращения центрифуги 3800 об/мин) на металлической поверхности формируется полимерный слой толщиной примерно до 2,5 мкм. После этого образец сначала пропитывается водой (для заполнения ею пор) в течение 1 часа, а затем в течение 15 минут выдерживается в 50 мМ растворе нитрата серебра с последующим нагревом с целью стимулирования процесса образования поперечных связей. Если требуется сформировать на полимерном слое слои других металлов, например меди или золота, то полимерный слой пропитывается в растворе, содержащем соответственно ионы меди или золота.

При приложении напряжения между зондом и полимерной пленкой происходит дрейф в электрическом поле положительных ионов к острию зонда (на зонд подан отрицатель-



**Рис. 6.27.** Схематическое представление метода осаждения металла на ионный проводник

ный потенциал) и осаждение их на поверхности полимера. При перемещении зонда вдоль поверхности ионного проводника происходит формирование металлического рисунка на внешней поверхности полимера. Схематическое представление метода осаждения металла на ионный проводник приведено на рис. 6.27.

Путем установления низкого значения исходного тока имеется возможность поддерживать площадь контакта по порядку величины в несколько квадратных нанометров.

Наименьший размер элемента, полученный по такой методике при  $U = 5$  В и  $I = 0,5$  нА и скорости сканирования острия 90 нм/с, составил 200 нм. При больших скоростях сканирования формируется пунктирная линия. Увеличивая время ответа ООС ЭСТМ, можно увеличить скорость сканирования и получить более высокое разрешение.

Рассмотренный метод осаждения металлических слоев на полимерный ионный проводник может быть использован для изготовления литографических масок.

# 7. Пучковые и другие методы нанолитографии

## 7.1. Общие сведения

Литографией называют совокупность фото- и физико-химических процессов, используемых для послойного формирования топологического рисунка ИС и наноструктур. Конечная цель литографического процесса — получение контактной маски для формирования одного из топологических слоев изготавливаемой структуры.

Литография основана на использовании высокомолекулярных соединений — резистов, обладающих способностью изменять свои свойства под действием определенного вида излучения. В зависимости от вида используемого излучения и типа резиста различают оптическую (фото), рентгеновскую, электронную и ионную литографии. Использование той или иной литографии обусловлено тем, какой величины минимальные размеры элементов необходимо получить. Например, в фотолитографии рисунок схемы задается ультрафиолетовым излучением, прошедшим через соответствующую маску и сфокусированным с помощью специальной системы линз на кремниевой пластине с резистом. Кремниевая пластина закрепляется на позиционном столе под системой линз и перемещается так, чтобы были последовательно обработаны все формируемые на ней интегральные схемы (чипы). Под действием ультрафиолетового излучения, прошедшего через прозрачные места на маске, светочувствительный слой (резист) в соответствующих местах пластины приобретает способность к растворению (в случае позитивного резиста) и затем удаляется органическими растворителями.

Литографию можно характеризовать, в частности, минимальной шириной линий раздельно воспроизводимых параллельно светлых и темных полос на маске (проектная норма) в сравнении с длиной волны излучения, используемого для экспонирования. Современная технология позволяет промышленно производить БИС с минимальными размерами элементов схемы (шириной соединительных проводов) около 0,18 мкм. Эти успехи достигнуты благодаря переходу от больших проектных норм к меньшим нормам. Такой переход способствует увеличению стабильности работы чипа на более высоких частотах. Сам по себе этот путь очень дорогой, и не только потому, что заключается в модернизации парка производственного оборудования, но и ввиду сложных научных исследований, предшествующих ему, связанных с изучением полупроводниковых материалов, поиском новых резистов, более эффективных источников излучений, новых схемотехнических решений, пригодных для изготовления ультраплотных интегральных схем.

Первоначально в качестве источников излучения наиболее широко применялись ртутные лампы. Ширина линий, формируемых при помощи такого процесса, была больше, чем длина волны излучения. В последние годы стандартными стали так называемые линия  $g$  и линия  $i$  в спектре ртути с длинами волн 435 и 365 нм соответственно. При помощи источника излучения с длиной волны 365 нм вычерчиваются линии шириной до 0,35 мкм, что почти соответствует длине волны.

С середины 80-х годов прошлого столетия в фотолитографии используется ультрафиолетовое излучение с длиной волны 248 нм. Это — литография «глубокого ультрафиолета — ГУФ» (*deep ultra violet — DUV*). Благодаря переходу на источники, действующие в спектре глубокого УФ излучения (ртутные лампы или эксимерные лазеры, которые в последнее время применяются чаще) с длиной волны 248 нм, стало возможным вычерчивать 0,25-микрометровые линии, т. е. опять же соответствующие длине волны. Сейчас полупроводниковая промышленность переходит на 0,18-микрометровую литографию: на данном этапе впервые удалось реализовать возможность вычерчивания линий с шириной, меньшей

длины волны излучения, при помощи которого происходит засветка. В дальнейшем необходимо развивать это достижение и/или далее уменьшать длину волны, возможно за счет применения принципиально новых источников.

Вычерчивание линий с шириной, меньшей длины волны источника излучения, серьезно затрудняется дифракцией света. Следовательно, для совершенствования литографического процесса критически важно разработать методики коррекции эффектов, возникающих при приближении источника к пластине. Переход на размеры, меньшие длины волны, стал возможным благодаря различным специальным методам, таким как внеосевое освещение (*off-axis illumination*) и маскирование с фазовым сдвигом (*phase-shift masking*). Однако их применение требует более сложных и дорогих в изготовлении масок, а также может налагать определенные конструктивные ограничения. В теории возможно формирование линий с шириной, вдвое меньшей по сравнению с длиной волны. Для достижения высокой разрешающей способности литографии также очень важны свойства светочувствительного полимера, подвергаемого облучению.

Достижение топологических размеров в 100 нм и меньше потребует дальнейшего уменьшения длины волны излучения. Промышленность готовится к переходу от длины волны 248 нм (эксимерные KrF-лазеры) к длине волны 193 нм (эксимерные ArF-лазеры). Возможно, следующим шагом станет длина волны 157 нм (эксимерные F-лазеры). Однако лишь немногие материалы обладают достаточной прозрачностью для использования в рефракционных линзах или масках. Основные кандидаты обладают коэффициентом теплового расширения в десятки раз большим, чем у кварца, поэтому искажений избежать будет очень трудно. Для масок можно было бы применять особые виды кварца, но приемлемые фоторезистивные материалы для излучения с подобной длиной волны пока еще не найдены.

Для техпроцессов следующего поколения с нормой 45 нм и 32 нм возникает необходимость использования более совершенного литографического оборудования. Дело в том, что применяемые в настоящее время литографические аппараты при переходе к меньшим технологическим нормам вряд ли



смогут обеспечить необходимую «жесткость» излучения и должный уровень разрешающей способности при формировании проекции маски-шаблона. Длины волн 248 нм и 193 нм, которые применяются в сканерах и степперах для производства микросхем с уровнем детализации 90 нм, слишком велики для перехода к меньшим нормам. Поэтому изготовители литографического оборудования и их заказчики находятся в поиске рационального решения. Им приходится выбирать между весьма дорогостоящим оборудованием нового поколения с длиной волны 157 нм и альтернативными методами.

Само по себе внедрение 157-нанометровой литографии сопряжено с рядом трудностей, в частности, с отсутствием методики синтеза качественного фторида кальция, из которого изготавливается литографическая оптика нового поколения, а также с проблемой фоторезистов, теряющих чувствительность в указанном спектре длин волн. Кроме того, как утверждают представители компании Intel, внедрение 157-нанометровой литографии сопряжено с трудностью в нахождении разумного ценового компромисса, поэтому сейчас рассматриваются альтернативные методики.

Одной из таких методик является иммерсионная литография. В иммерсионной литографии используется прозрачная жидкость — пространство между проекционными линзами системы литографии и полупроводниковой пластиной заполняется жидкостью с высоким коэффициентом преломления (рис. 7.1). Это позволяет повысить глубину фокуса и, следовательно, разрешающую способность проекционной системы, что, в свою очередь, позволяет обеспечить более высокие характеристики полупроводниковых микросхем, а также снизить потери при производстве. Компания Intel создала технологию иммерсионной оптической литографии, получив на практике структуры с минимальным размером элементов 29,9 нм.

Дальнейшее уменьшение минимальных размеров элементов связывают с разработкой новой технологии, названной литографией жесткого или экстремального ультрафиолета — ЭУФ (*extreme ultra violet* — *EUV*), позволяющей работать в нанометровом диапазоне длин волн. Применение

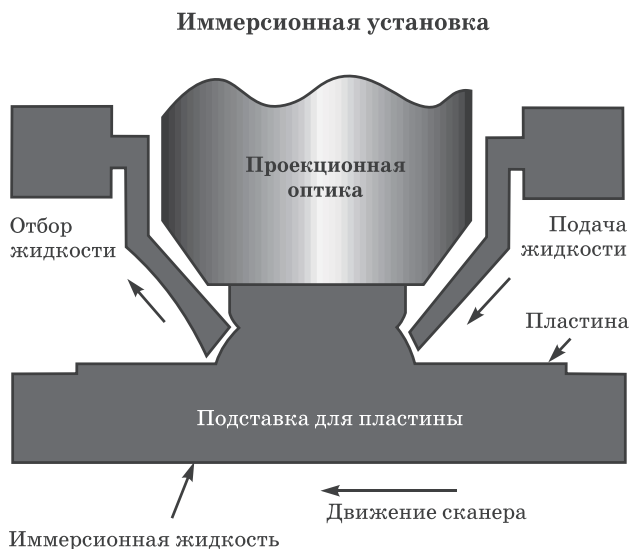


Рис. 7.1. Подача и отбор жидкости в иммерсионных литографах

ЭУФ-литографии дает возможность получать линии шириной до 30 нм и формировать структуры размером менее 45 нм.

В компании Intel изучают возможность использования литографии с применением жесткого ультрафиолета. Источником света для установок данного типа служат компактные газоразрядные лампы, представляющие собой цилиндр диаметром 0,5 мм и длиной несколько миллиметров. В этих лампах используется плотная плазма с температурой 20000 ... 30000 К, полученная с помощью полого катода, питаемого током около 10000 А. Лампы такого типа способны излучать электромагнитные волны в сверхдальнем ультрафиолетовом диапазоне с длиной волны порядка 13,5 нм и с импульсами длительностью 30 нс. Срок службы таких ламп составляет до 100 миллионов пульсаций при неизменной длине волны, что вполне приемлемо с экономической точки зрения.

Компания Intel является одним из сторонников литографии с применением жесткого ультрафиолета вместо 157-нанометровых сканеров. В ее производственных планах

использование данной технологии намечено на 2008 год, а к 2011 году компания намерена добиться производства БИС со стандартной шириной 50 нм. В то же время немецкая компания Infineon проводит исследования в области фоторезистов и других материалов, необходимых для *EUV*-литографии.

Практическое внедрение такой методики является крайне сложной задачей, поскольку излучение в указанной области легко поглощается различными материалами, вследствие чего ее можно применять только с использованием «многослойных зеркал», т. е. оптических элементов, в которых коэффициент преломления регулируется чередованием тонких слоев двух материалов с различными коэффициентами преломления.

Для перехода к еще более меньшим проектным нормам используют экспонирование резистов с помощью рентгеновского излучения, электронных или ионных пучков, т. е. с помощью еще более коротковолнового излучения.

## 7.2. Рентгеновская литография

*Общее описание рентгеновской литографии.* Рентгеновская литография является разновидностью оптической бесконтактной печати, в которой длина волны экспонирующего излучения лежит в диапазоне 0,4 ... 5 нм. Несмотря на то, что при рентгеновской литографии используется бесконтактная экспонирующая система, проявление дифракционных эффектов значительно меньше за счет малой длины волны рентгеновского излучения.

Основная причина разработки метода рентгеновской литографии заключалась в возможности получения высокого разрешения и в то же время высокой производительности оборудования. Кроме того, за счет малой величины энергии мягкого рентгеновского излучения уменьшается проявление эффектов рассеяния в резистах и подложке, следовательно, нет необходимости в коррекции эффектов близости, как в электронной литографии (см. разд. 7.3).

В рентгеновской литографии для экспонирования используется мягкое (низкоэнергетическое) рентгеновское излуче-

ние (с энергией фотонов  $\sim 0,5 \dots 10$  кэВ), при поглощении которого в слое резиста образуются фотоэлектроны низкой энергии, вызывающие в свою очередь в зависимости от типа используемого резиста образование или разрыв межмолекулярных связей. Для целей литографии существуют (а также разрабатываются) различные источники мягкого рентгеновского излучения, в том числе с неподвижным или вращающимся анодом-мишенью, источники с горячей плазмой, обычные или компактные накопительные кольца — источники синхротронного излучения.

Общая схема рентгеновского литографического процесса такая же, как и при фотолитографии. В принципе рентгенолитография — это та же фотолитография с зазором, но расширенная на область очень коротких длин волн порядка 1 нм, где рентгеновские лучи переносят рисунок с шаблона на рентгенорезист теневой проекцией. Рентгенолитография, как и оптическая литография, осуществляется путем одновременного экспонирования большого числа деталей рисунка, но более коротковолновое рентгеновское излучение позволяет создавать рисунок с более тонкими деталями, с более высоким разрешением.

Поскольку рентгеновские лучи практически не поглощаются загрязнениями, состоящими из элементов с малым атомным номером, то наличие загрязнений на шаблоне не приводит к возникновению дефектов рисунка на резисте. Кроме того, вследствие низкого поглощения рентгеновского излучения рентгеновский резист большой толщины может быть однородно экспонирован на всю толщину, в результате чего в его объеме у окон формируются вертикальные стенки, точно повторяющие рисунок шаблона.

Рентгеновская литография обеспечивает наилучшие условия для достижения субмикронного разрешения при высокой производительности обработки пластин. При использовании существующих резистов и рентгеновских источников пластины полностью могут быть экспонированы за 1 минуту с разрешением  $< 0,5$  мкм.

В будущем возможно осуществление экспонирования резистов методом мультиплицирования с помощью коллимированного рентгеновского излучения синхротрона. Однако

прежде чем рентгеновская литография найдет широкое промышленное применение, должны быть усовершенствованы методы автоматического совмещения и изготовления надежных рентгеновских шаблонов.

**Шаблоны для рентгеновской литографии.** Рентгеновские шаблоны состоят из поглощающей рентгеновское излучение металлической пленки с необходимым рисунком и тонкой мембраны, пропускающей рентгеновские лучи. Рисунок на металлической пленке обычно формируется с использованием электронно-лучевой литографии в сочетании с методами сухого травления.

Шаблоны для рентгеновской литографии (рентгеношаблоны — РШ) в отличие от фотошаблонов имеют сложную структуру. Основная проблема состоит в изготовлении тонких, но достаточно прочных подложек, с высокой прозрачностью для рентгеновского излучения. Прочность необходима для многократного использования в технологическом процессе, а высокая прозрачность — для сведения к минимуму времени экспонирования. Кроме того, подложка должна еще иметь стабильные размеры и быть прозрачной для видимого света, если применяется методика оптического совмещения. Для этих целей используются органические и неорганические мембраны. Органические мембраны изготавливаются на основе мулара, каптона, пиолена и полиамида, неорганические — из кремния, диоксида кремния, карбида и нитрида кремния, а также многослойных структур  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ . Материал пленочного рисунка на шаблоне, наоборот, должен быть непрозрачен для рентгеновских лучей. В качестве такого материала используют золото.

На рис. 7.2 показана одна из конструкций рентгеношаблона на основе кремниевой мембраны с поглощающим рисунком из золота. При изготовлении такого рентгеношаблона в качестве исходной пластины берут пластину сильнолегированного кремния ( $n^+$ -Si), который сильно поглощает рентгеновские лучи. На ней выращивается высокоомный эпитаксиальный слой  $n$ -Si толщиной  $\sim 3 \dots 5$  мкм. Затем структуру оксидируют, в результате чего с обеих ее сторон образуется слой  $\text{SiO}_2$ . На слой  $\text{SiO}_2$  со стороны эпитаксиального кремния

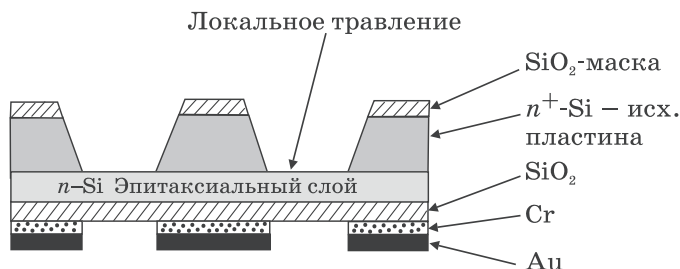
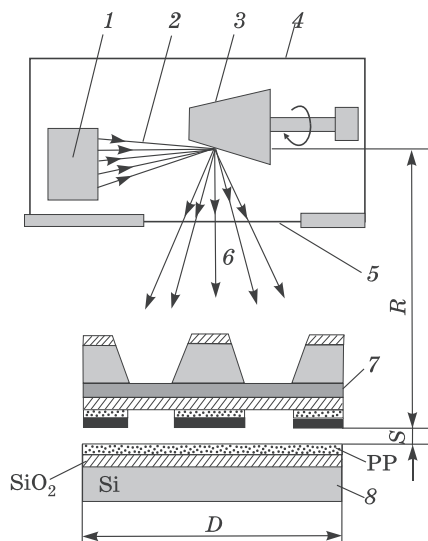


Рис. 7.2. Структура рентгеношаблона

наносят сначала тонкий слой хрома ( $\sim 5 \dots 10$  нм), а затем слой золота ( $0,3 \dots 0,5$  мкм). Хром наносят для улучшения адгезии золота к слою  $\text{SiO}_2$ , так как без хрома золото имеет плохое сцепление с  $\text{SiO}_2$ . После этого с помощью электронолитографии (см. раздел 7.3) из слоя золота формируют необходимый рисунок рентгеношаблона. Затем проводят локальное травление  $n^+$ -Si в соответствии с этим рисунком. Главные трудности при эксплуатации такого шаблона связаны с его термостабильностью, так как нагрев шаблона экспонирующим излучением приводит к изменению параметров элементов в плане и ошибкам совмещения.

**Принципиальная схема установки для рентгеновской литографии.** На рис. 7.3 показан общий вид рентгеновской установки экспонирования. Источник электронов и мишень находятся в вакуумной камере. Электронная пушка генерирует электронный пучок, фокусируемый на охлаждаемой водой мишени-аноде. Напряжение на аноде составляет 25 кВ, потребляемая мощность  $4 \dots 6$  кВт. В результате анод испускает мягкое рентгеновское излучение с энергией фотонов  $\sim 0,5 \dots 10$  кэВ, которое, проходя сначала через окно с бериллиевой фольгой, а затем через рентгеношаблон, облучает рентгенорезист, нанесенный на кремниевую подложку. Бериллиевая фольга защищает резист от теплового излучения.

Так как рентгеношаблон очень хрупок, то между ним и пластиной необходим зазор  $S = 3 \dots 10$  мкм. Величину зазора находят из компромисса между желанием увеличить разрешающую способность и снизить уровень дефектов.



**Рис. 7.3.** Схема рентгеновского экспонирования: 1 — электронная пушка, 2 — поток электронов, 3 — мишень, 4 — вакуумная камера, 5 — экран из бериллиевой бронзы (10 ... 30 мкм), 6 — рентгеновские лучи, 7 — рентгеношаблон, 8 — пластина с рентгенорезистом

На практике работают с зазором  $\sim 3$  мкм, поскольку размеры пылинок и других загрязнений составляют 1 ... 2 мкм.

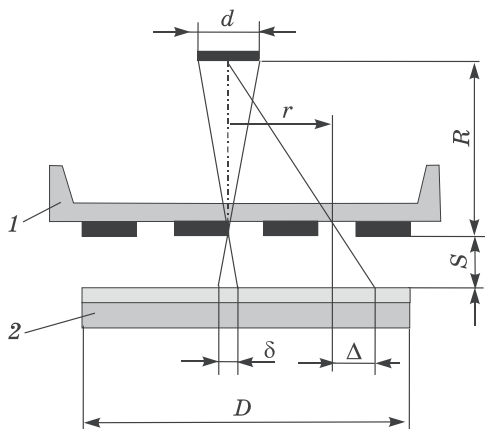
Далее процесс рентгеновской литографии проводят аналогично процессу фотолитографии.

Заметим, что длина волны рентгеновского излучения  $\lambda$  зависит от материала мишени и ускоряющего напряжения  $U$  и имеет разное значение для разных электронных переходов в атомах мишени.

Из-за малого поглощения время рентгеновского экспонирования достаточно велико.

Качественная печать обеспечивается при наличии четырех составляющих:

- 1) высокоинтенсивного коллимированного источника,
- 2) совмещения шаблона с подложкой с заданной точностью,
- 3) прецизионного контроля зазора,
- 4) недорогого мембранного либо трафаретного шаблона.



**Рис. 7.4.** Искажения геометрии топологического рисунка при рентгеновском экспонировании: 1 — рентгеношаблон, 2 — подложка с рентгенорезистом

Первыми шагами к совершенствованию рентгеновской печати с зазором является создание: 1) высокочувствительных резистов, 2) интенсивного источника излучения, 3) точной и надежной системы совмещения, 4) стабильных шаблонов.

Так как изготовление рентгеновских оптических элементов связано с определенными трудностями (для рентгеновских лучей не существует прозрачных материалов), в рентгеновской литографии экспонирование выполняется в расходящихся пучках, а печать — теневым методом. При конечном размере источника излучения и наличии зазора между шаблоном и подложкой это приводит к искажению размеров и смещению элементов рисунка, передаваемого в слой резиста (рис. 7.4). Разрешение, получаемое при использовании этого метода, ограничено геометрическими эффектами.

Рассмотрим ситуацию, когда источник рентгеновских лучей диаметром  $d$  расположен на расстоянии  $R$  от рентгеновского шаблона, который в свою очередь отстоит на расстоянии  $S$  от покрытой резистом пластины. Смещение элементов рисунка  $\Delta$  неодинаково по всей подложке, оно зависит от положения изображения относительно центральной оси пучка  $\Delta = S (r/R)$ , где  $r$  — расстояние на подложке от центральной



оси пучка до изображения. При одновременном экспонировании всей подложки величина этого смещения максимальна на периферии подложки ( $r = D/2$ ) и равна  $\Delta = SD/2R$ . Здесь  $D$  — диаметр подложки. Кроме смещения элементов рисунка из-за конечности размеров пятна  $d$  на поверхности мишени, которое подвергается бомбардировке электронами и является источником рентгеновского излучения, наблюдается размытость края изображения на резисте в виде полутени по контуру элемента. Ширина зоны полутени равна  $\delta = Sd/R$ . Полутеневое изображение снижает четкость линий на рентгенорезисте и определяет минимально допустимую величину литографического разрешения. В системах с высоким разрешением величина  $\delta$  не должна превышать 0,1 мкм. Удовлетворительные результаты получают, если  $d \leq 1$  мм,  $S \leq 10$  мкм и  $R \geq 50$  см.

Ошибки, связанные с зазором, можно отчасти устранить, если перейти к пошаговому экспонированию или повысить чувствительность резиста до 1 мДж/см<sup>2</sup>, что позволит удалить источник излучения от пластины, чтобы лучи падали на пластину с меньшей расходимостью. Зазор  $S$  должен быть таким, чтобы исключить возможность касания резиста и рентгеношаблона, так как это может быть причиной возникновения дефектов. В системах с пошаговым экспонированием величина  $r$ , естественно, будет небольшой. В этом случае при многократном экспонировании возникает более сложная проблема (чем искажения), связанная с разбросом величины зазора  $\Delta S$  и приводящая к флуктуациям геометрических искажений

$$\Delta Z = \Delta S r / R. \quad (7.1)$$

Эти флуктуации влияют на минимально достижимую величину разрешения, поэтому значение  $\Delta Z$  не должно превышать 0,1 мкм. Установки пошагового экспонирования имеют высокое разрешение и точность совмещения, но по сравнению с установками, позволяющими экспонировать всю подложку целиком, их производительность втрое меньше.

При одновременном экспонировании всей пластины диаметром 150 мм, для которой  $r = 75$  мм, величина зазора  $S = 10$  мкм и точность, с которой устанавливается зазор,

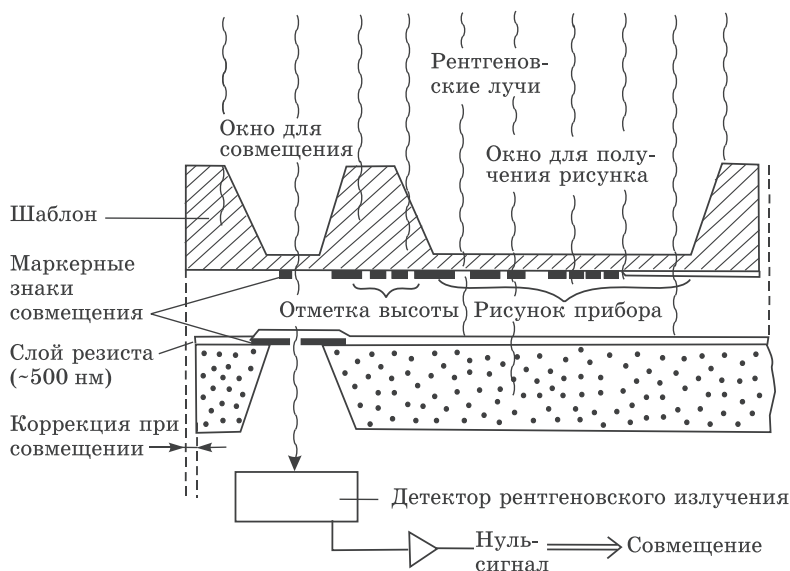
$\Delta S \approx 1$  мкм, величина литографического разрешения системы в 0,1 мкм достигается при  $r = 750$  мм и  $d = 3,8$  мм. Для пластин большего диаметра при той же величине литографического разрешения расстояние от источника до рентгеношаблона должно быть еще больше, что при сохранении скорости обработки пластин требует более интенсивного источника рентгеновского излучения.

Долгое время считалось, что для рентгеновских лучей не существует соответствующих зеркал из-за малой (0,4 ... 5,0 нм) длины волны. Это было одним из препятствий широкому применению рентгеновской литографии как нанотехнологии. Однако эту проблему оказалось возможным решить. В последние годы в рентгеновской и ультрафиолетовой оптике стали применять специальные отражающие зеркала (рефлекторы) на основе наногетероструктур, представляющих собой многослойные покрытия. В таких структурах коэффициент преломления (рефракция) можно регулировать чередованием тонких слоев двух материалов с разными коэффициентами преломления. Пара слоев имеет толщину около 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомном уровне. Такое чередование позволяет получить очень большой коэффициент преломления в целом и резко снизить уровень поглощения излучения материалами.

В настоящее время методами молекулярной эпитаксии можно получать многослойные наноструктуры с толщиной слоев 1 нм. Изучены структуры со слоями Ni-C, Cr-C, Co-C, Mo-C, W-C. Слои наносят методами электронно-лучевого и лазерного испарения, магнетронного распыления. По принципу действия многослойные рентгеновские зеркала обеспечивают брегговское отражение при условии

$$d = \lambda / 2 \sin \theta, \quad (7.2)$$

где  $d$  — период структуры и  $\theta$  — угол скольжения (дополнительный до  $90^\circ$  к углу падения). При нормальном падении угол скольжения  $\theta = 90^\circ$  и период  $d = \lambda / 2$ , поэтому толщина каждого слоя в рентгеновском зеркале равна примерно  $\lambda / 4$ . Возможность изготовления многослойных рентгеновских зеркал является одним из факторов, определяющих их при-



**Рис. 7.5.** Система встроенного совмещения в рентгеновской литографии

менение в такой области нанотехнологии, как рентгеновская литография. Использование такой зеркальной оптики в рентгенолитографии позволит сформировать рентгеновские лучи коллимированными и таким образом избежать искажений размеров формируемого рисунка, связанных с наличием зазора между шаблоном и подложкой и конечным размером источника излучения.

**Совмещение шаблона с подложкой.** Совмещение рисунков шаблона и подложки можно осуществить обычным оптическим способом сквозь окна, вытравленные в шаблоне. Однако точность совмещения при этом невелика (около 1 мкм). Точность совмещения с помощью рентгеновского детектора может достигать 0,1 мкм. В этом случае для совмещения используется исходное рентгеновское излучение, а на пластине изготавливается дополнительный элемент совмещения, который поглощает рентгеновские лучи, а также флуоресцирует или эмитирует электроны. На рис. 7.5 показана одна из систем встроенного совмещения, в которой маркерные знаки

размещаются непосредственно на шаблоне и пластине, а в качестве детектора рентгеновского излучения используется пропорциональный счетчик. При перекрытии рентгеновского луча маркерными знаками детектор фиксирует нуль-сигнал, который свидетельствует о совмещении рисунков шаблона и пластины. Другие системы совмещения основаны на флуоресценции рентгеновских лучей и обратном рассеянии электронов.

**Резисты для рентгеновской литографии.** Такие резисты чувствительны к рентгеновскому излучению и называются рентгенорезистами (РР). Они, как и фоторезисты, могут быть позитивными и негативными. Оба типа резиста имеют высокую разрешающую способность. В принципе в качестве рентгенорезистов можно использовать резисты, применяемые в электронно-лучевой литографии и чувствительные к фотоэлектронам, возникающим при поглощении рентгеновских лучей. Однако для экспонирования существующих резистов такого типа требуется значительное время (часы) вследствие их малой поглощающей способности и малой интенсивности рентгеновского излучения. Большинство известных резистов поглощает менее 10% падающего потока. Тем не менее существующие резисты вполне пригодны для технологических целей. В общем случае требования, которым должны удовлетворять рентгенорезисты, — следующие: высокая чувствительность к рентгеновскому излучению, высокое разрешение, стойкость к химическому, ионному и плазменному травлению. В настоящее время не существует резистов, удовлетворяющих всем этим требованиям. Чувствительность существующих рентгенорезистов лежит в диапазоне от 1 мДж/см<sup>2</sup> для экспериментальных резистов до 2 Дж/см<sup>2</sup> для резиста на основе полиметилметакрилата (ПММА) на длине волны 0,834 нм. Чувствительность резиста на основе полибутенсульфона (ПБС) составляет 94 мДж/см<sup>2</sup> на длине волны 0,437 нм. Здесь следует заметить, что с помощью источников рентгеновских лучей, в которых мишень бомбардируется электронами, можно получить интенсивность рентгеновского излучения на поверхности подложки всего лишь от 1 до 10 мДж/(см<sup>2</sup> · мин). Резисты ПММА и ПБС являются позитивными резистами,

в которых рентгеновское излучение разрушает большие полимерные молекулы. Образующиеся в облученных областях меньшие молекулы быстро растворяются во время проявления. Разрешающая способность резистов ПММА и ПБС составляет соответственно 5000 лин/мм и 1000 лин/мм. Резист ПММА является базовым резистом для рентгеновской и электронной литографий.

Что касается негативных резистов, то несмотря на высокую чувствительность и возможность обеспечения большой производительности установок экспонирования, эти резисты имеют ограниченную разрешающую способность из-за их набухания и уплотнения во время процесса жидкостного проявления. Сухое проявление путем плазменной обработки позволяет избежать разбухания. В последнее время было разработано несколько типов негативных резистов, проявляемых в плазме. Эти резисты состоят из поглощающего основного полимерного материала и полимеризуемой под воздействием рентгеновского излучения мономерной добавки, вводимой в структуру основного материала. Негативные рентгеновские резисты получают введением кремнийсодержащих металлоорганических мономеров в хлорированное полимерное поглощающее вещество. Они могут быть полностью экспонированы в течение 1 минуты и проявлены в кислородной плазме.

Излучение, падающее на резист, полимеризует мономер и основной полимер, включая в состав основного вещества металлоорганическую компоненту. После экспозиции пленка резиста высушивается в вакууме для удаления неполимеризованного мономера. Изображение на резисте проявляется с использованием кислородной плазмы. Основным предполагаемым механизмом проявления является механизм, основанный на превращении металлоорганического мономера в окисел металла, который предохраняет остающийся резист от воздействия кислородной плазмы. Этот защитный слой далее увеличивает разницу в скорости удаления в плазме экспонированного и неэкспонированного резиста, и, таким образом, происходит проявление изображения. Разрешающая способность этих резистов составляет величину  $< 0,5$  мкм.

**Источники рентгеновского излучения.** Для получения рентгеновских лучей чаще всего используют электронную

бомбардировку анода-мишени. Однако это — малоэффективный процесс, так как большая часть мощности электронов идет на нагрев анода, из-за чего анод необходимо охлаждать. Такие источники имеют крайне низкий КПД ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ ). Так, для пучка электронов диаметром 1 мм, падающего на алюминиевую мишень с водяным охлаждением, типовая величина максимальной мощности равна 400 ... 500 Вт, мощность получаемого при этом рентгеновского излучения составляет порядка 10 мВт, причем излучение распределено по полусфере. Для получения рентгеновского излучения с большей интенсивностью используют вращающиеся аноды с водяным охлаждением. Это позволяет направить на анод более плотный электронный пучок, что повышает интенсивность рентгеновского излучения и сокращает время экспонирования. Так, алюминиевый анод диаметром 20 см, вращающийся со скоростью 8000 об/мин, может рассеять около 20 кВт при диаметре пятна бомбардируемого электронами анода 6 мм (это громоздкая стационарная установка). Материал анода выбирается, исходя из усталостных характеристик, теплоемкости и теплопроводности, а также в соответствии с характеристиками тормозного излучения. Наибольшую мощность можно подвести к вращающейся мишени из Mo и Rh (вследствие их высокой плотности и высокой температуры плавления), а также из Cu (высокие плотность и теплопроводность). Часто используется также палладиевая мишень.

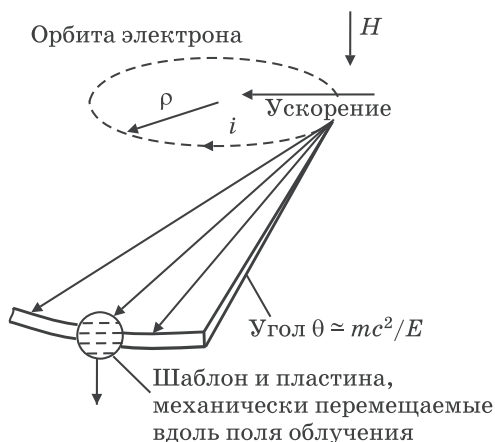
В последнее время очень большое внимание уделяется источникам импульсного рентгеновского излучения. Таким источником является горячая плазма, генерируемая мощным лазерным излучением или электрическим разрядом. Плазменные источники имеют высокую эффективность преобразования (10 ... 25%) электрической энергии в мягкое рентгеновское излучение. Плотность энергии излучения этих источников составляет  $10 \text{ мВт/см}^2$  по сравнению с  $0,1 \dots 1,0 \text{ мВт/см}^2$  у обычных рентгеновских трубок, что выше более, чем на порядок. Энергия лазера, поглощаемая плазмой, практически полностью идет на ионизацию атомов рабочего вещества и нагрев образующихся электронов, тогда как тепловая энергия ионов пренебрежимо мала

для плазмы с тяжелыми ионами (большим  $Z$ ). Плазменные источники могут сыграть важную роль в технологии микро- и нанoeлектроники.

Радикальными альтернативными источниками мягкого рентгеновского (синхротронного) излучения являются накопительные кольца. Полезный выход мягких рентгеновских лучей таких источников составляет несколько сотен мВт/см<sup>2</sup>. На сегодняшний день они являются самыми яркими источниками мягкого рентгеновского излучения. Потоки рентгеновского излучения от большого синхротрона в  $10^4$  раз больше, чем от рентгеновского источника с вращающимся анодом. Электронные накопительные кольца и синхротроны излучают узконаправленный поток, что позволяет существенно уменьшить время экспонирования (до секунд), повысить производительность, снизить требования к параметрам резиста и упростить системы для совмещения. Вследствие малой угловой расходимости синхротронного излучения пространственное разрешение не ограничено эффектом полутени, поэтому зазор между шаблоном и пластиной может быть сделан довольно большим (около 1 мм для ширины линий 1 мкм). Синхротронное излучение генерируется в накопительных кольцах, представляющих собой ускоритель электронов (позитронов). Электроны, ускоренные магнитным полем в направлении, нормальном к направлению движения, перемещаются по замкнутой траектории со скоростью, близкой к скорости света, испуская при этом интенсивные потоки фотонов с различными энергиями. Принцип экспонирования с помощью синхротронного излучения иллюстрируется на рис. 7.6. Генерация излучения происходит в вакууме, а сам источник имеет небольшие размеры. Основными достоинствами синхротронного излучения являются высокая интенсивность в широкой области спектра, идеальная коллимация, высокая поляризация и др.

К достоинствам рентгенолитографии относятся:

- высокая разрешающая способность независимо от типа резиста, минимальный размер может составлять 50 нм при использовании излучения медной мишени, для алюминиевой мишени — около 100 нм;



**Рис. 7.6.** Использование синхротронного излучения для рентгеновской литографии

- отсутствие контакта шаблона с резистом, это снижает уровень дефектов и повышает срок службы шаблонов;
- нечувствительность к загрязнениям, так как они не поглощают рентгеновское излучение и не передаются на рисунок резиста.

Двумя наиболее критичными проблемами рентгеновской литографии являются изготовление шаблонов и их качество (шаблоны хрупкие и могут искажать изображение из-за наличия в них механических напряжений), а также потребность в дешевых и интенсивных источниках мягкого рентгеновского излучения.

Наибольшая привлекательность рентгеновской литографии — возможность сочетания высокого разрешения и высокой производительности. Однако для полной реализации возможностей рентгеновской литографии требуются дальнейшие поиски недорогих и надежных шаблонов, интенсивных источников рентгеновского излучения и создание более совершенных методов совмещения.



### 7.3. Электронная литография

**Общие сведения.** Метод основан на использовании электронных пучков для экспонирования резистивных пленок. При взаимодействии такого пучка с резистом разрываются межатомные связи, что приводит к перестройке молекулярной структуры резиста и изменению его свойств, в частности, изменению растворимости.

Электронолитография обладает более высоким разрешением, чем фото- и рентгенолитография. Это обусловлено меньшей длиной волны излучения. Известно, что длина электронной волны определяется соотношением де-Бройля  $\lambda = h/mV$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса электрона,  $V$  — скорость электрона, которая задается ускоряющим напряжением  $U$  ( $V = [2qU/m]^{1/2}$ , здесь  $q$  — заряд электрона), и может составлять очень малую величину. Например, эквивалентная длина волны электронов с энергией 20 ... 50 кэВ меньше 0,01 нм. При таком значении  $\lambda$  разрешение может достичь величины, близкой к 0,1 нм. Однако на практике разрешение составляет около 50 нм. На установке, применяемой в научных исследованиях, при использовании луча диаметром 0,5 нм были вытравлены линии шириной 1,3 нм.

Существуют две основные возможности использования электронных пучков для облучения поверхности пластины с целью формирования рисунка: одновременное экспонирование всего изображения целиком с использованием шаблонов (проекционная литография) или же последовательное экспонирование отдельных участков рисунка сфокусированным электронным лучом (сканирование).

В обоих случаях процессы проводят в вакуумной камере. Источником электронов, как правило, служат термоэлектронные эмиттеры из вольфрама и LaB<sub>6</sub>, а также катоды с полевой или фотоэмиссией.

Проекционные системы, как правило, имеют высокую производительность и более просты, чем сканирующие системы. Носителем информации об изображении является маска (шаблон). Изображение с шаблона передается на пластину лучом электронов.

Сканирующие системы управляются вычислительной машиной, которая задает программу перемещения сфокусированного пучка электронов для нанесения рисунка, исправляет эффекты, связанные с дисторсией (искривление изображения из-за различия линейного увеличения для разных его частей) и расширением пучка, и определяет положение пластины. Информация об изображении хранится в памяти ЭВМ.

Непосредственное нанесение рисунка с помощью ЭВМ позволяет обойтись без шаблона. Поэтому электронно-лучевые сканирующие системы могут быть использованы как для изготовления шаблонов, так и для непосредственной прорисовки на пластине. Эти установки имеют высокое пространственное разрешение и точность совмещения, приближающиеся к 0,1 мкм.

Возможности применения электронно-лучевой техники в производстве микросхем весьма широки. Ограничения на ширину линий и плотность упаковки определяются не столько работой электронного пучка, сколько разрешающей способностью резиста и возможной точностью совмещения шаблона с пластиной.

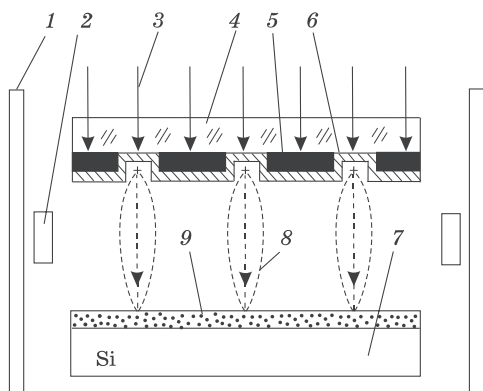
Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ) для изготовления шаблонов имеет явные преимущества даже в тех случаях, когда для совмещения шаблона с подложкой и экспонирования резиста применяется способ фотолитографии. ЭЛЛ обеспечивает превосходное разрешение линий оригинала, давая возможность улучшить качество шаблона. Время, которое уходит на кодирование чертежа шаблона в цифровой вид и последующее его изготовление под управлением ЭВМ, значительно меньше времени, которое требуется для процесса фотоуменьшения. Дополнительным преимуществом является то, что при изменении чертежа достаточно просто модифицировать программу для ЭВМ.

**Проекционная литография.** При проекционной электролитографии на электронрезист передается одновременно весь рисунок шаблона. В зависимости от значения коэффициента увеличения изображения эти системы подразделяются на проекционные с точной передачей размеров изображения (с сохранением масштаба) и проекционные системы с уменьшением изображения.

**Система с точной передачей изображения.** В этой системе используется фотокатод, на который нанесен необходимый рисунок в виде тонкого слоя металла, обладающего внешним фотоэлектрическим эффектом при воздействии УФ излучения. Он одновременно выполняет роль источника электронов и роль шаблона. Фотоэлектроны, вылетающие с фотокатода, ускоряются по направлению к пластине напряжением, приложенным между катодом и пластиной. Однородное магнитное поле фокусирует эти фотоэлектроны на поверхности пластины, покрытой слоем резиста, формируя на нем рисунок шаблона с однократным увеличением изображения (1 : 1). На рис. 7.7 приведена структура проекционной системы с сохранением масштаба изображения. Основа фотокатода — полированная кварцевая пластина, на ее поверхности выполнен рисунок в масштабе 1 : 1 из слоя диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), поверх которого нанесен слой палладия (Pd) толщиной ~4 нм. Слой  $\text{TiO}_2$  непрозрачен для УФ-излучения, а слой Pd обладает высокими фотоэмиссионными свойствами при воздействии УФ-излучения. Поверхность шаблона, расположенного параллельно кремниевой пластине с резистом, со стороны кварца равномерно облучают ультрафиолетом. С обратной стороны кварцевой пластины с участков, покрытых только слоем палладия, эмитируются фотоэлектроны, которые ускоряются по направлению к пластине напряжением 20 кВ, приложенным между катодом и пластиной. С помощью однородного магнитного поля, ориентированного параллельно электрическому полю, электронные лучи фокусируются на поверхности пластины, передавая изображение с шаблона на слой электронорезиста практически без искажения с однократным увеличением изображения (1 : 1). Магнитную индукцию, необходимую для фокусировки фотоэлектронов на пластине, можно определить из следующего соотношения:

$$B = \pi \sqrt{2m/e} \sqrt{U} d^{-1} (1 - \sqrt{E_0/U} \cos \theta)^{-1}, \quad (7.3)$$

где  $U$  — ускоряющее напряжение,  $d$  — зазор между шаблоном и пластиной,  $E_0$  — энергия излучаемых фотоэлектронов,  $\theta$  — угол, под которым они излучаются.



**Рис. 7.7.** Схема проекционного электронного экспонирования:

- 1 — отклоняющая система, 2 — фокусирующая система,  
 3 — УФ-излучение, 4 — кварцевая основа шаблона-фотокадод,  
 5 — диоксид титана, 6 — пленка палладия, 7 — подложка,  
 8 — поток электронов, 9 — слой электронорезиста

Для данной системы разработаны два варианта устройств совмещения подложки и фотокадод. В первом варианте в качестве меток совмещения используются небольшие отверстия. Сигналы вырабатываются детекторами при прохождении электронов через эти отверстия, точность совмещения в этом случае невелика. Во втором варианте на пластине формируются метки из тяжелых металлов (W, Mo, Au и др.) и для совмещения используются сигналы от этих меток в виде рентгеновского излучения, возникающего под действием ускоренного потока электронов. Точность совмещения составляет  $\pm 0,1 \dots 0,2$  мкм.

Разрешающая способность системы зависит, главным образом, от хроматической аберрации, вызванной разбросом энергий эмитированных фотоэлектронов, а размытие изображения определяется как  $\Delta \sim (1/2)dE_h/U$ . Здесь  $E_h$  — полуширина распределения энергий фотоэлектронов, значение которой определяется длиной волны УФ-излучения, освещающего шаблон. Подбором значений  $E_h$ ,  $U$  и  $d$  можно получить  $\Delta \leq 0,1$  мкм.

Глубину резкости можно определить с помощью соотношения

$$\Delta f \approx (RL)^2 / \lambda, \quad (7.4)$$

где  $RL$  — предельное разрешение. Значение глубины резкости может быть весьма большим — порядка нескольких десятков микрометров, что существенно для практического применения, поскольку позволяет формировать структуры типа ступеньки.

Время экспонирования определяется плотностью тока фотоэмиссии  $J$  и чувствительностью  $S$  применяемого резиста ( $t = S/J$ ). При значении  $J$ , равном нескольким микроамперам на квадратный сантиметр, и при типичных значениях чувствительности обычных электронорезистов (от 10 до 100 мкКл/см<sup>2</sup>) время экспонирования может составлять приблизительно 10 с. Если в качестве фотокатода используется CsI, а в качестве источника излучения — ртутная лампа низкого давления (с длиной волны излучения 185 нм), разброс энергий фотоэлектронов становится малым — 0,3 эВ, а плотность фототока достигает значения 5 мкА/см<sup>2</sup>.

Следует заметить, что нарушение однородности электрического и магнитного полей в системе формирования изображения приводит к возникновению искажений рисунка. Чтобы искажения рисунка не превышали 0,1 мкм, уровень неоднородности магнитного поля не должен быть выше 10<sup>-3</sup> %. Искажения, обусловленные неоднородностью электрического поля, связаны в основном с изгибами полупроводниковых пластин, которые определяются режимами термообработки и обычно являются невоспроизводимыми. Чтобы обеспечить точность совмещения положений, равную 0,1 мкм, необходимо тщательно контролировать изгибы пластины. Для выравнивания пластины при проведении операций совмещения и экспонирования используются электростатические фиксаторы и другие приспособления.

Шаблон, используемый в рассматриваемой системе, технологичен в изготовлении и характеризуется стабильностью размеров. Материал фотокатода и источник излучения должны быть подобраны таким образом, чтобы разброс эмитированных электронов по энергиям был мал для сведения

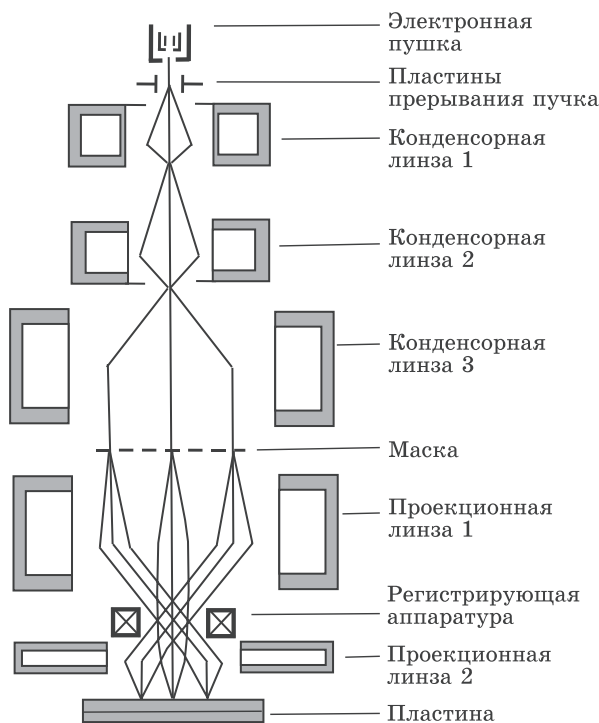
к минимуму хроматической аберрации, а плотность фототока была большой.

В экспериментальных установках такого типа ускоряющее напряжение составляет  $\sim 20$  кВ, зазор между шаблоном и пластиной —  $5 \dots 10$  мм, магнитная индукция —  $10^{-6}$  Тл, время экспонирования —  $1 \dots 15$  с в зависимости от чувствительности используемого резиста. Глубина резкости при переносе рисунка с субмикронными размерами элементов равна  $\pm 25$  мкм.

Одним из недостатков установок с фотокатодами является снижение разрешающей способности вследствие рассеяния электронов в обратном направлении. Другой недостаток — нагрев резиста падающими на него электронами, вызывающий искажение изображения, газовыделение из резиста, загрязняющее катод, и появление пузырьков в резисте над метками совмещения, искажающих сигнал совмещения. Степень нагрева резиста и подложки зависит от мгновенной мощности пучка, теплопроводности резиста и подложки. Для снижения дозы и уменьшения нагрева нужны чувствительные резисты ( $\sim 1$  мкКл/см<sup>2</sup>). Тем не менее установки с фотокатодами являются высокопроизводительными, прецизионными и надежными установками для получения рисунков с субмикронными размерами.

**Система с уменьшением изображения.** В качестве маски в такой системе используется свободно подвешенная металлическая фольга с изображением рисунка одного из топологических слоев формируемой структуры. Поток электронов, сфокусированный специальной электрооптической системой, проходит через маску и формирует на пластине с резистом четкое изображение меньших размеров. Для десятикратного уменьшения размера могут быть сформированы поля диаметром 3 мм и получена ширина линий до  $0,25$  мкм. Схема установки приведена на рис. 7.8.

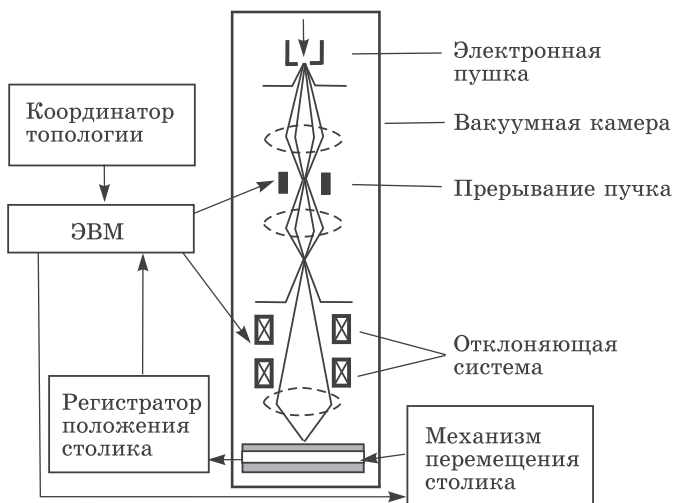
Для совмещения используется режим сканирования. В этом режиме электронный луч фокусируется на шаблоне (а не на образце, как при проецировании изображения) и сканируется по нему так, что на образец попадает изображение от этого сфокусированного луча. Рассеянные от образца



**Рис. 7.8.** Схема проекционной системы с уменьшением изображения

электроны собираются детектором положения, в результате чего вырабатывается сигнал корректировки на отклоняющие катушки, расположенные между двумя проекционными линзами. Эти системы обеспечивают очень малые искажения и высокое разрешение по сравнению с системой 1 : 1, где достижение соответствующих высоких параметров является проблемой.

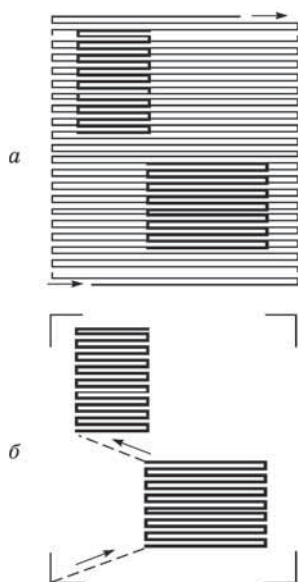
**Лучевые сканирующие системы.** В этом методе электронолитографии экспонирование электронорезиста осуществляется сканирующим сфокусированным электронным лучом — прямое экспонирование (рис. 7.9). Подложку, на которой необходимо сформировать топологию, помещают под электронный луч на столике с интерферометрическим контролем положения в плоскости  $X-Y$ . Фокусирование и скани-



**Рис. 7.9.** Общая схема сканирующей системы для электронно-лучевой литографии

рование электронного луча по обрабатываемой области достигается с помощью комбинации электростатических и электромагнитных линз и дефлекторов, управляемых с помощью ЭВМ. Собственно экспонирование можно проводить двумя способами: растровым или векторным сканированием луча (рис. 7.10). При растровом сканировании луч перемещается построчно (как в телевизионном кинескопе) по всей области сканирования, называемой полем, включаясь только в тех местах, которые соответствуют элементам рисунка. В случае векторного сканирования, являющегося более производительным, электронный луч адресуется только в те места, которые соответствуют элементам рисунка, выключаясь на участках перехода от одного элемента к другому. Поле, в пределах которого можно с высокой точностью сформировать рисунок, имеет форму квадрата со стороной, не превышающей несколько миллиметров (это может быть один кристалл-чип, несколько кристаллов, а может быть и меньше одного кристалла в зависимости от используемого оборудования, в противном случае при большом отклонении луча





**Рис. 7.10.** Схема растрового (а) и векторного (б) сканирования луча

возникают искажения). Для получения рисунка на всей поверхности подложку необходимо перемещать. Существуют два способа перемещения. При первом способе перемещение осуществляется в режиме мультиплицирования (пошаговое перемещение), когда после завершения формирования рисунка в пределах одного поля подложка перемещается в положение, соответствующее следующему полю (рис. 7.11, а). При втором способе подложка перемещается в непрерывном режиме, при этом электронный луч, отклоняясь в направлении, перпендикулярном к направлению движения пластины, выписывает на резисте полоску определенной ширины, прорисовывая встречающиеся на ней элементы. Когда луч достигает края подложки, подложка смещается в перпендикулярном направлении с шагом, соответствующим ширине следующей полоски, после чего непрерывное движение подложки продолжается, но в направлении, противополож-

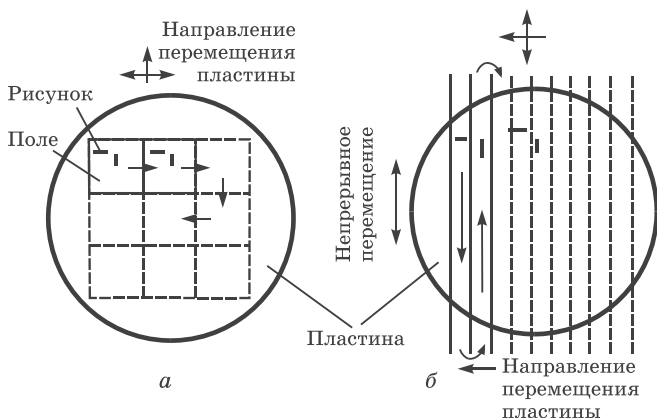
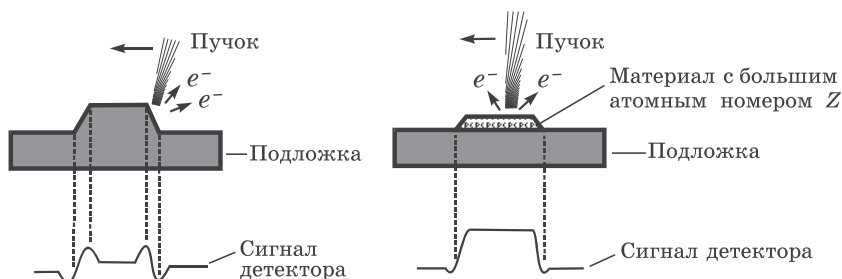


Рис. 7.11. Пошаговое (а) и непрерывное (б) перемещение образца

ном первоначальному, и т. д. (рис. 7.11, б). Столик, на котором укреплена подложка, может перемещаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях с высокой точностью. Система крепления столика на воздушных подшипниках обеспечивает высокую жесткость по отношению к двум взаимно перпендикулярным направлениям перемещения. Столик снабжен быстродействующей прецизионной управляющей системой для контроля положения, в котором он находится. Положение столика измеряется с помощью лазерного интерферометра и полученные сигналы ошибки вводятся в устройство сканирования, благодаря чему достигается точность соединения рисунков соседних полей не хуже  $0,1 \dots 0,2$  мкм. Положение луча также определяется с помощью интерферометра и корректируется по сигналам от имеющихся на столике меток. Поскольку электронно-лучевая литография — безмасочный процесс формирования рисунка, для послойного совмещения используются маркерные знаки совмещения (рис. 7.12). Структура знаков, которые формируются с применением травления или химического осаждения из газовой фазы, должна быть такой, чтобы от них можно было получить сигналы, достаточно эффективные для определения положения этих знаков. Знаки могут быть выполнены в виде ступеньки на подложке, в виде



**Рис. 7.12.** Маркеры для электронно-лучевого совмещения и сигналы детектора

канавки V-образной формы в случае пластин кремния, а для повышения уровня сигнала — в виде выступа из тяжелых металлов. Оптимальные формы и размеры знаков определяются экспериментально или методом моделирования. Канавки V-образной формы в кремнии и выступы из металла обеспечивают высокую точность совмещения, однако металл легко деформируется в процессе изготовления. Ступеньки в слое кремния и V-образные канавки сравнительно устойчивы к деформации.

При сканировании электронным лучом маркерных знаков возникают сигналы, обусловленные: 1) отражением электронов, 2) вторичной электронной эмиссией, 3) поглощением электронов. Для определения положения знаков наиболее часто используются сигналы, обусловленные отражением электронов или вторичной электронной эмиссией. В момент прохождения электронного луча над знаком регистрируется, например, изменение количества обратно рассеянных электронов. Момент совмещения луча со знаком сопровождается скачком интенсивности отраженных электронов, что фиксируется детектором. Сигнал совмещения сильно зависит от характера подложки, энергии электронного луча, композиции резиста и рельефа резистного покрытия над знаком.

Обычно осуществляется покристальное совмещение (т. е. каждый чип совмещается индивидуально). Такой способ дает

высокую точность совмещения (0,1 ... 0,2 мкм), однако увеличивает общее время экспонирования всей пластины.

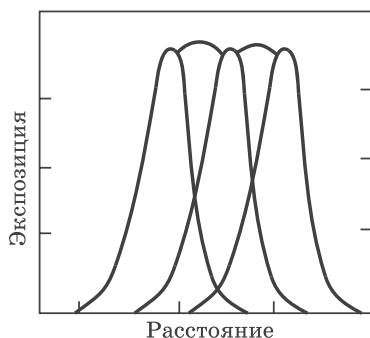
Глубина проникновения электронов  $\delta$  (мкм) вглубь материала зависит от энергии электронов  $E$  (кэВ) и плотности материала  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>):

$$\delta = E^{3/2}/10\rho. \quad (7.5)$$

По этой формуле можно предварительно оценивать максимальную толщину электронорезиста, которая будет проэкспонирована при заданной энергии электронов, или минимально необходимую энергию электронов для обработки слоя электронорезиста заданной толщины.

На предельное разрешение электронно-лучевых систем помимо факторов, отмеченных выше, влияют также форма сечения электронного луча, его энергия, взаимодействие электронов с материалом резиста и подложки и величина области простираania обратного рассеяния электронов, чувствительность резиста, электрон-электронное взаимодействие в самом луче и др.

**Форма сечения электронного луча.** В электронно-лучевой литографии используются лучи двух типов: гауссов луч круглого сечения и луч с квадратным или прямоугольным сечением. Разрешение зависит, в частности, от распределения интенсивности на краю луча еще до того, как он поглотится в резисте. Для гауссова луча пространственное разрешение  $d$  принимается равным ширине распределения интенсивности на полувысоте. Удовлетворительная точность передачи изображения получается, если величина  $d$  не превосходит по крайней мере  $1/4 \dots 1/5$  минимальной ширины линии. Для луча квадратного сечения минимальная ширина линии рисунка равна размеру квадратного пятна. Для достижения одинакового разрешения ширина линии краевого спада распределения интенсивности (от 90% -го до 10% -го уровня) должна быть равна полуширине гауссова луча. Ширина краевого спада, например, квадратного 1,5 мкм луча составляет примерно 0,2 мкм. Круглый гауссов луч, диаметр которого составляет примерно четверть или пятую часть минимального размера элемента изображения, сканиру-

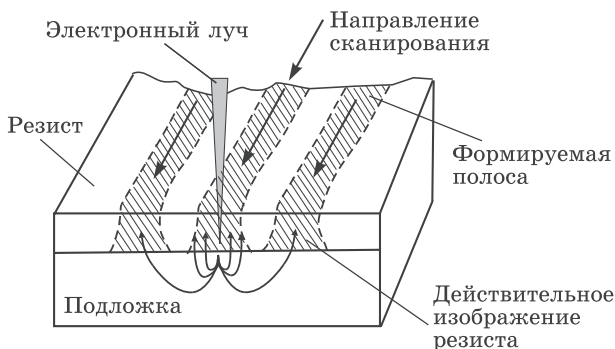


**Рис. 7.13.** Формирование отдельной линии при перекрытии гауссовых лучей

ют с перекрытием (рис. 7.13). При недостаточном перекрытии наблюдается некоторая волнистость контура элементов и размытость рисунка.

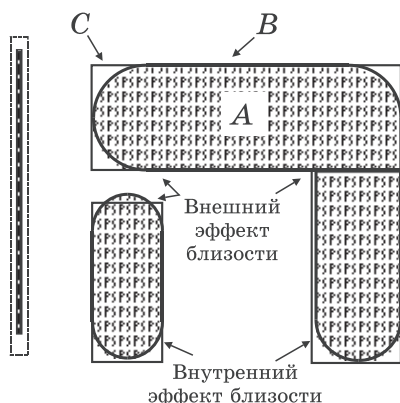
**Взаимодействие электронов с материалом резиста и подложки, эффекты близости.** Электронное облучение резиста вызывает образование или разрыв межмолекулярных связей. Однако поскольку энергия падающих электронов значительно больше типичной энергии связи молекул резиста, резонансного поглощения энергии не происходит. Падающие на подложку электроны рассеиваются по мере их проникновения в резист и расположенную под ним подложку до тех пор, пока не потеряют свою энергию или не покинут пластину в результате столкновений, приводящих к обратному рассеянию. Обратное рассеянные из подложки электроны могут продолжать экспонировать резист на некотором расстоянии от точки падения луча. При энергии луча 25 кэВ и диаметре 1 мкм полуширина области обратного рассеяния электронов составляет 5 мкм, а при энергии 50 кэВ достигает 15 мкм. Длина пробега в обратном рассеянии пропорциональна  $E^{1,7}$ , где  $E$  — энергия электронов падающего луча.

Кроме того, падающие электроны, взаимодействуя с резистом, приводят к образованию вторичных электронов, также способных дополнительно экспонировать резист. Поскольку резист суммирует вклады энергии от всех окружающих об-



**Рис. 7.14.** Эффект рассеяния электронов в покрытой резистом подложке

ластей, доза экспонирования, полученная одним фрагментом элемента, воздействует на процесс экспонирования соседних фрагментов и соседних элементов. Другими словами, суммарная поглощенная резистом энергия зависит от близости соседних экспонируемых областей. Это явление называют эффектом близости. На рис. 7.14 показано действие этого эффекта. В зависимости от отсутствия или наличия ближайших «соседей» наблюдается соответственно внутренний или внешний (взаимный) эффект близости. Внутренние эффекты обусловлены рассеянием электронов, формирующих изображение непосредственно в данной области, а внешние — рассеянием электронов, формирующих изображение в соседних областях. Эффекты близости проявляются как искажение получаемого на подложке изображения вследствие упругого и неупругого рассеяния электронов на подложке. Электроны, рассеянные на атомах подложки, проникают в прилегающие к лучу области резиста, производя его дополнительное экспонирование, вызывая тем самым размытие изображения. Эффекты близости являются основной проблемой электронно-лучевой литографии. Они приводят к нежелательному экспонированию областей, в которые луч непосредственно не направлялся. Их влияние на размеры и форму топологических элементов проиллюстрировано на рис. 7.15. Внутренний эффект близости, обусловленный обратным рас-



**Рис. 7.15.** Внешние и внутренние эффекты близости при экспонировании электронным лучом, вызванные рассеянием электронов

сеянием электронов за пределы непосредственно экспонируемой области, приводит к тому, что уединенные мелкие элементы топологии приходится экспонировать с дозой  $Q$ , заметно большей  $Q_0$ , необходимой для больших фигур. Вклад в экспонирование центральной области элемента большого размера (точка  $A$  на рис. 7.15) вносят все электроны, экспонирующие соседние области. Резист в точке  $B$  получает, однако, только половину от энергии экспонирования точки  $A$ , а резист в точке  $C$  (в углу элемента) — только одну четверть от энергии экспонирования точки  $A$ . Изображение на резисте обычно проявляется до тех пор, пока ширина элемента рисунка не станет равной ширине, заложенной в конструкции элемента, т. е. до точки  $B$ . Заштрихованная область на рисунке представляет собой проявленное изображение элемента схемы. Из-за эффекта близости углы элемента не проявляются до положений, определенных конструкцией элемента. Внутренний эффект близости проявляется в пределах одного элемента топологии и обусловлен снижением вклада в экспозицию обратно рассеянных из глубины подложки электронов. Воздействие этого эффекта приводит к тому, что элементы различного размера воспроизводятся по-разному. Узкие ( $< 1$  мкм) линии плохо экспонируются обратно рассеянными

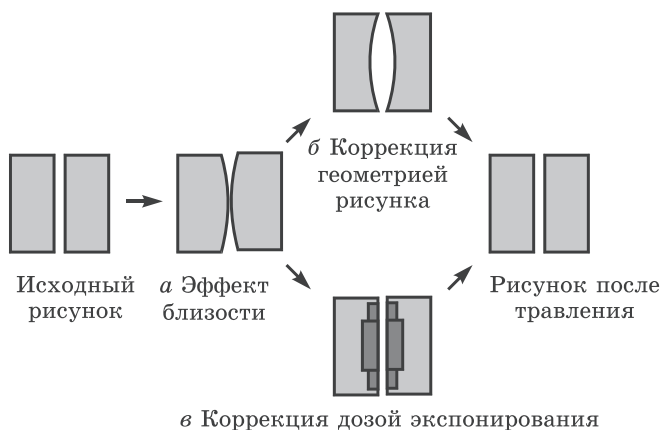
электронами по сравнению с широкими, поэтому для их качественного экспонирования требуется (2 ... 3)-кратное увеличение дозы или большее время проявления. Элементы, обладающие большой длиной и малой шириной, после проявления имеют размеры меньшие, чем это определено конструкцией элемента, так как доза экспонирования и условия проявления оптимизированы для получения требуемого положения края элемента в точке *B*. Если экспонировать линии шириной 0,5 мкм и 2 мкм в одинаковых условиях, то первая из них проявится лишь частично, что невозможно исправить даже ценой перепроявления второй линии. Линия шириной 0,5 мкм требует примерно вдвое большей дозы, чем линия 2 мкм, если необходимо соблюсти одинаковую величину ухода размеров элементов и степень утоньшения неэкспонированных областей резиста.

Другой вид эффекта близости — внешний (взаимный), он заключается в экспонировании ближайшими соседями друг друга и пространства между ними. Обратно рассеянные электроны проходят большие расстояния, так что соседние элементы топологии, расположенные относительно близко друг к другу, подвергаются воздействию экспонирующего облучения соседних областей и могут получить дополнительную нежелательную дозу экспонирования. Например, для нормального экспонирования чередующихся линий и промежутков шириной 0,5 мкм требуется доза на 25% меньше, чем доза для изолированных линий шириной 0,5 мкм. При формировании элементов субмикронных размеров при производстве ИС высокой степени интеграции необходимо учитывать влияние этих эффектов.

Для уменьшения влияний эффектов близости разработаны различные методы: коррекция дозой, коррекция формой рисунка, использование многослойного резиста с барьерным слоем из металла и толщиной чувствительного слоя 0,1 ... 0,2 мкм, использование в качестве подложки более тонких кремниевых пластин (лучше мембран), использование высококонтрастных резистов и др.

На рис. 7.16 приведены примеры коррекции этих эффектов формой рисунка и дозой. При коррекции дозой рисунок может быть разбит на меньшие элементы. Доза экспонирова-





**Рис. 7.16.** Эффект близости (а) и его коррекция изменением геометрии (б) и дозой экспонирования (в)

ния (интенсивность) малых элементов подбирается такой, чтобы средняя доза экспонирования каждого топологического рисунка соответствовала его величине, определенной при конструировании схемы. Недостатком этого метода является то, что эта операция может уменьшить производительность электронно-лучевого оборудования вследствие увеличения машинного времени, необходимого для разбиения топологического рисунка на субэлементы и формирования их на резисте. Коррекция геометрий рисунка проводится на этапе проектирования топологии изделия и не приводит к увеличению времени экспонирования.

**Чувствительность резиста и предельное разрешение.** Электронно-оптические aberrации и эффекты объемного заряда не позволяют сфокусировать в пятно нанометрового размера весь ток источника ( $10^6$  А/см<sup>2</sup>). Из-за этого при экспонировании пятен малых размеров ток луча приходится понижать, что ведет к относительному увеличению времени экспонирования изображений с субмикронными элементами. Время экспонирования единичного пятна от нескольких микросекунд до 0,1 с типично для систем с катодами как из вольфрама, так и гексаборида лантана (плотность

тока  $0,1 \dots 50 \text{ А/см}^2$ ). В автоэмиссионных катодах можно достичь плотности тока  $10^6 \text{ А/см}^2$ , но такие катоды недостаточно стабильны. В пятне размером как  $1 \text{ мкм}$ , так и  $1 \text{ нм}$  поддерживается примерно одинаковая плотность тока ( $1 \dots 100 \text{ А/см}^2$ ) и соответственно требуется приблизительно равное время экспонирования пятна.

Изображение, которое должно быть сформировано на подложке электронным лучом, состоит из штрихов (*pixel*). Штрих представляет собой элемент, имеющий минимальные размеры, ограниченные разрешающей способностью устройства экспонирования. Минимально различимым топологическим рисунком является один экспонированный и один неэкспонированный штрих. Для формирования необходимого изображения некоторое минимальное суммарное число электронов  $N_{\text{мин}}$  должно бомбардировать каждый экспонируемый штрих. При данной чувствительности резиста  $S$  минимальная величина  $N_{\text{мин}}$  равна

$$N_{\text{мин}} = S L_p^2 / q, \quad (7.6)$$

где  $L_p$  (см) — минимальный размер штриха,  $S$  (Кл/см<sup>2</sup>) — чувствительность резиста,  $q$  (Кл) — заряд электрона. Лимитирующая доза экспонирования в этом случае определяется выражением

$$D = N_{\text{мин}} q / L_p^2. \quad (7.7)$$

Эмиссия электронов с катода электронной пушки является случайным процессом, т. е. носит статистический характер, и число электронов, бомбардирующих данный элемент штриха в течение времени  $t$ , статистически переменено. Можно показать, что вследствие статистической природы явления электронной эмиссии минимальное число электронов  $N_{\text{мин}}$ , необходимое для экспонирования штриха, ограничено снизу пределом допустимого дробового шума и составляет примерно 200 электронов. Для  $N_{\text{мин}} = 200$  уравнение (7.6) примет вид

$$L_p = (200q/S)^{1/2}. \quad (7.8)$$

Это уравнение определяет основное соотношение между чувствительностью резиста и разрешением при предельно

допустимом дробовом шуме: чем выше чувствительность резиста, тем лучшее разрешение можно получить.

Так как при уменьшении размеров экспонируемых областей ток луча из-за электрон-электронных взаимодействий приходится уменьшать, то может оказаться, что число электронов, попавших на элемент нанометрового изображения (штрих) при заданной чувствительности резиста, будет недостаточным для формирования этого изображения. Если на  $1 \text{ см}^2$  падает  $6 \cdot 10^{11}$  электронов, то в пятно размером  $(0,1 \times 0,1) \text{ мкм}^2$  попадет только 60 электронов с неопределенностью дробового шума. Разрешение, согласно статистике Пуассона, и как следует из соотношения (7.7), есть простая функция дозы:

$$L_p \sim D^{-1/2}. \quad (7.9)$$

Чтобы достичь нанометрового разрешения, для малых элементов изображения требуется большая доза, чем соответствующая паспортной чувствительности резиста. При малых дозах (меньше  $1 \text{ мкКл/см}^2$ ) размер экспонированных пятен настолько мал, что резист не проявляется. Для изолированных линий недостает обратно рассеянных электронов, и для компенсации этого дефицита (внутреннего эффекта близости) требуется избыточная доза. Повышенные дозы, требуемые в нанолитографии, приводят к непомерно высокому времени экспонирования, если не использовать резисты, способные к усилению изображения, чувствительностью около  $0,01 \text{ мкКл/см}^2$ . Однако следует помнить, что в электронной оптике, рентгеновской технике и других областях существуют фундаментальные физические ограничения, в частности, на размер экспонируемой области, дозу, время облучения, рабочее поле и др., которые устанавливают предел на минимизацию этих параметров.

Фактически разрешение при электронно-лучевом экспонировании оценивается минимальной шириной линии  $a_{\text{мин}}$ , полученной после проявления электронорезиста. Практически установлено, что экспонированная линия шириной  $b$  после проявления уширяется примерно на толщину слоя резиста  $h$ , т. е.  $a_{\text{мин}} \approx b + h$ . Уменьшению толщины резиста препятствует снижение стойкости защитной маски при последующем травлении. В связи с этим в электронолитогра-

фии возрастают требования к качеству выполнения процессов нанесения резиста и плазменного травления.

**Оборудование для электронно-лучевого экспонирования.** К любой литографической системе предъявляются следующие принципиальные требования: 1) контроль критического размера, 2) точность совмещения, 3) эффективность затрат, 4) технологическая гибкость, 5) совместимость с другими экспонирующими системами.

Существует несколько вариантов построения сканирующих установок электронно-лучевого экспонирования. В них могут использоваться круглый гауссов луч, либо луч с сечением фиксированной или переменной прямоугольной формы в режиме растрового или векторного сканирования или в комбинированном растрово-векторном режиме, пошаговое либо непрерывное перемещение столика. Источником электронов служат вольфрамовая нить, эмиттер из гексаборида лантана, полевой эмиссионный катод (острие), простой либо составной источник. Коррекция эффектов близости, как правило, осуществляется варьированием дозы, размеров экспонируемых областей либо сочетанием того и другого. Ускоряющее напряжение составляет от 5 до 10 кэВ.

Главными элементами экспонирующей электронно-лучевой системы являются источник электронов, системы фокусировки и бланкирования луча, устройство контроля совмещения и отклонения, электромеханический стол и компьютерный интерфейс. Блок бланкирования электростатического или электронно-магнитного типа служит для «выключения» электронного луча путем отклонения его за пределы отверстия коллимирующей диафрагмы. Блок отклонения может быть электронно-статическим или электронно-магнитным, предпочтение обычно отдается последнему по причинам меньших aberrаций и лучшей защищенности от влияния поверхностного заряда. Блок динамической фокусировки корректирует aberrации, вносимые отклонением луча от оптической оси. Система детектирования электронов сигнализирует об обнаружении меток совмещения и других деталей рельефа мишени. Прецизионный рабочий стол с механическим приводом обеспечивает перемещение подложки для обработ-

ки всей ее поверхности. Все операции осуществляются в вакуумной системе.

Электронно-лучевая литография имеет ряд *достоинств*: высокое разрешение в субмикронном диапазоне топологических размеров, очень точное совмещение по сравнению с основными литографическими методами, высокая степень автоматизации при управлении от ЭВМ и безмасочный характер процесса. Этому виду литографии присущи и *недостатки*: относительно низкая производительность из-за последовательного характера обработки, а также значительная сложность и высокая стоимость оборудования. Действие эффектов близости может быть скорректировано, но часто за счет снижения производительности вследствие увеличения машинного времени. Кроме того, электронный луч, впрочем как и рентгеновское излучение и ионы высокой энергии, проникая в активные области кремниевых приборов, создаст в них радиационные повреждения. Поскольку степень радиационных повреждений пропорциональна поглощенной дозе, то снизить уровень этих повреждений можно путем использования резистов большей чувствительности и электронных пучков низкой энергии ( $<10$  кэВ).

Основной задачей, стоящей перед электронно-лучевой литографией, является обеспечение субмикронного разрешения при экономически приемлемой производительности.

В настоящее время для наиболее быстродействующих электронно-лучевых установок производительность находится на уровне всего 1 ... 10 подложек диаметром 150 мм в час. Стоимость электронно-лучевого экспонирования одной подложки по сравнению с оптическим экспонированием оказывается примерно на порядок выше, что, однако, оправдывается возможностью перенастройки (поскольку не требуются шаблоны) в тех случаях, когда для изготовления изделия необходимо многократное экспонирование.

**Применение электронно-лучевой литографии.** При изготовлении малых партий электронных изделий большой номенклатуры прямое рисование электронным лучом экономичнее, чем печать через шаблоны. С помощью электронно-лучевой литографии создаются шаблоны для всех остальных видов литографии (с УФ, рентгеновским и ионным экспони-

рованием). В будущем она, видимо, станет доминирующей литографией в субмикронной и нанометровой технологии.

## 7.4. Ионная литография

По сравнению с электронами ионы такой же энергии более эффективно экспонируют резист и при этом значительно уменьшается эффект близости. Хотя ионы гораздо эффективнее создают вторичные электроны, средняя энергия вторичных электронов и соответственно их диффузионная длина значительно меньше, чем в случае облучения электронами той же энергии. Поэтому эффект близости в ионно-лучевой литографии не является серьезной проблемой. Поскольку ионы очень быстро теряют энергию, глубина их проникновения намного меньше, чем у электронов.

В ионно-лучевой литографии применяются легкие ионы, такие как ион водорода ( $H^+$ ) и ион гелия ( $He^+$ ). Более тяжелые ионы обычно не применяются, так как их проникновение в резист ограничено намного сильнее, чем легких ионов. Ионно-лучевые системы литографии обеспечивают разрешение до 10 нм. Различия между электронной и ионной литографией обусловлены большей массой иона по сравнению с массой электрона и тем, что ион является многоэлектронной системой. Тонкий пучок ионов имеет более слабое угловое рассеяние в мишени, чем пучок электронов, поэтому ионно-лучевая литография обладает более высоким разрешением, чем электронно-лучевая. Потери энергии ионного пучка в полимерных резистах примерно в 100 раз выше, чем потери энергии электронного пучка, поэтому чувствительность резистов к ионному пучку тоже выше. Это означает, что экспонирование резиста тонким ионным пучком происходит быстрее, чем электронным лучом.

Для создания рисунка в резисте можно использовать острофокусную ионно-лучевую (ОФИЛ) систему. Очень большие потенциальные возможности имеют комбинированные системы с фокусированным ионным и электронным пучками. Например, с учетом взаимодополняющих свойств ионов и электронов комбинированная система могла бы использоваться в литографическом процессе, в котором небольшие элементы экспони-

ровались бы ионным лучом, обеспечивающим минимальный эффект близости, а большие области — более широким электронным пучком. Исходя из большой глубины проникновения электронов, острофокусный электронный пучок в такой системе можно было бы применять для целей совмещения.

В двух других методах ионно-лучевой литографии для создания рисунка вводятся специальные маски. К таким методам относятся *ионная проекционная литография* и *ионно-лучевая литография*. В ионно-лучевой литографии с маскированием коллимированный пучок ионов направляется на покрытую резистом подложку через маску. Практически слабый эффект близости, высокая чувствительность резиста к ионам и параллельный характер обработки позволяет создавать рисунки с высоким разрешением без потери производительности. Однако с технологией изготовления масок и техникой совмещения связаны серьезные трудности.

Система ионной проекционной литографии с очень короткой эффективной длиной волны частиц практически не ограничивает разрешающую способность системы. Получено разрешение лучше 0,1 мкм в пределах поля размером 3 мм. Источником ионов в проекционных системах обычно служит дуоплазматрон на легких ионах ( $H^+$  или  $He^+$ ). В таких системах достигается плотность ионного тока порядка 1 мА/см<sup>2</sup> по сравнению с плотностью 1 А/см<sup>2</sup> в системах острофокусной ионно-лучевой литографии. Однако благодаря параллельному характеру процесса ионной проекционной литографии в отличие от ОФИЛ-систем время экспонирования одного чипа может составлять несколько секунд.

## 7.5. Возможности пучковых методов литографии

Важной характеристикой любого литографического оборудования является его производительность, которая лимитирована интенсивностью источника излучения и чувствительностью резиста. Кроме того, ключом к высокопроизводительной литографии являются высококачественные стойкие шаблоны, которые способны выдерживать термические и механические напряжения.

Современная литография имеет возможность непрерывно уменьшать приборы в поперечных размерах, что непосредственно ведет в нанометровый диапазон размеров.

*Оптическая литография* превзошла ранее предсказанные пределы по разрешающей способности за счет усовершенствования линз с более высокой числовой апертурой и использования более короткой длины волны для экспонирования фоторезиста.

В 2000 году передовые компании перешли рубеж 100 нм для минимального размера (МР) элементов транзистора и тем самым преодолели рубеж между микроэлектроникой и наноэлектроникой. Кремниевая микроэлектроника уже стала наиболее важной нанотехнологией. Основную долю выпускаемых интегральных схем (90%) составляют ИС на МДП-транзисторах в конфигурации КМДП. Критическими размерами в таких схемах являются минимальный размер, воспроизводящийся в фоторезисте, и длина канала МДП-транзистора  $L_k$ . В настоящее время уже освоено производство ИС с МР 65 нм, при этом  $L_k$  равна 35 нм. Столь малые МР достигаются методом оптической литографии. К 2013 году в производстве будет достигнут МР 22 нм, при этом  $L_k$  составит 12 нм. Если  $L_k$  составляет 10 нм, то на кристалле можно разместить  $10^{12}$  транзисторов.

В современных производствах доминируют высокопроизводительные (100 пластин/час) степперы-сканеры (пошаговое экспонирование изображения на чип со сканированием светового пятна в пределах одного чипа) с эксимерными лазерами в области ГУФ («глубокого ультрафиолета») в качестве источников света. Это, во-первых, эксимерные лазеры на KrF (248 нм) и на ArF (193 нм). Разрешение процесса литографии (достижимый МР) определяется из известной формулы Релея  $R = k\lambda/NA$ , в которой  $k$  — коэффициент Релея,  $\lambda$  — длина волны и  $NA$  — числовая апертура объектива. Коэффициент Релея ограничивается несовершенством систем изображения, в том числе дифракционными эффектами, и несовершенством регистрирующей среды. Постоянное совершенствование объективов, фоторезистов, процесса экспонирования и проявления позволило в современных степпе-



рах достичь  $k = 0,35 \dots 0,25$  и  $NA = 0,85 \dots 0,95$ . Для предельного случая ( $k = 0,25$ ;  $NA = 0,95$ ) и  $\lambda = 193$  нм получим  $R = 50$  нм. Улучшение разрешения достигается оптимальной коррекцией шаблонов, оптимальным выбором резистов (много-слойных, с высокими коэффициентами преломления  $n$ , химическим усилением и т. д.), использованием маскирования с фазовым сдвигом и внеосевых источников освещения, применением линз из материалов с высоким коэффициентом преломления  $n$ , использованием поляризованного света.

Радикальное увеличение  $NA$  дает применение иммерсионной литографии. При использовании воды ( $n = 1,436$  на 193 нм)  $NA = 1,2 \dots 1,35$ . Возможно применение жидкостей с  $n = 1,6$ ; 1,8 (жидкие полимеры, добавки наночастиц, солей, кислот к воде). В этих случаях возможно достижение очень больших значений  $NA$ , равных 1,4 ... 1,75, и разрешения 32 нм. Таким образом, на производствах ИС с МР 32 нм вероятнее всего будут использоваться иммерсионные литографы с длиной волны излучения 193 нм.

Дальнейшее уменьшение МР возможно с применением экстремального ультрафиолета (ЭУФ-литография) на длине волны 13,5 нм. Это примерно в 18 раз короче, чем длина волны 248 нм глубокого ультрафиолета, используемая в ГУФ-литографии. Переход с ГУФ- на ЭУФ-литографию обеспечивает более чем 10-кратное уменьшение длины волны и переход в диапазон, где она сопоставима с размерами нескольких десятков атомов. Применение ЭУФ-литографии дает возможность получать линии шириной до 30 нм и формировать элементы структуры размером менее 45 нм. Поскольку ЭУФ-излучение хорошо поглощается стеклом, то новая технология предполагает использование отражательной оптики на длине волны 13,5 нм с 4-кратным уменьшением изображения. Система из четырех специальных выпуклых зеркал уменьшает и фокусирует изображение, полученное после применения маски. Каждое такое зеркало содержит около 80 отдельных металлических слоев толщиной примерно в 12 атомов и представляет собой наногетероструктуру, коэффициент преломления (рефракция) которой регулируется чередованием тонких слоев двух материалов

с разными коэффициентами преломления. Такое чередование позволяет получить очень большой коэффициент преломления в целом и резко сократить уровень поглощения излучения материалами, благодаря чему такое многослойное зеркало не поглощает, а отражает жесткое ультрафиолетовое излучение. Ожидается, что применение ЭУФ-литографии позволит создать микропроцессоры, работающие в 30 раз быстрее, чем самые распространенные процессоры Pentium<sup>®</sup> Pro, выпускаемые компанией Intel.

Главные аргументы развития ЭУФ-литографии: 1) ЭУФЛ является проекционной оптической и в отличие от ионной, электронной или импринт литографий не требуется создания новой инфраструктуры, 2) ЭУФЛ может быть использована для нескольких поколений ИС (для  $k = 0,4$  и  $NA = 0,25$ ,  $R = 22$  нм, а для предельного расчета с  $NA = 0,45$  достигается  $R = 10 \dots 12$  нм), 3) работоспособность ЭУФЛ уже продемонстрирована на прототипах литографов.

Внедрению ЭУФЛ будут предшествовать работы по достижению нужной оптической мощности источника (115 Вт, пока достигнуто 10–20 Вт), разработка ультраплоских подложек для масок с очень низкой плотностью дефектов, разработка транспортной системы масок, разработка резистов, отвечающих требованиям по разрешению, чувствительности и ширине шероховатости края. Промышленный ЭУФ-литограф, как ожидается, появится в 2007–2009 годах (ASML). Следует отметить, что в России имеются крупные научно-технические заделы по ЭУФЛ (ИФМ РАН, ТРИНИТИ, ФТИ им. А. Ф. Иоффе), что позволяет надеяться на создание отечественного оборудования столь высокого уровня.

Скажем несколько слов о других фотолитографических методах. Техника увеличения разрешения, такая как «фазовый сдвиг», способна давать разрешение изображения 100 ... 120 нм при длине волны излучения 248 нм. Этот метод изменяет фазу экспонирующего излучения на оптической маске. Результирующая интерференция эффективно фокусирует («заостряет») изображение на плоскости подложки. Так как этот эффект зависит от геометрии рисунка, метод фазового сдвига нельзя признать пригодным для про-

извольных приборных геометрий, с которыми могут столкнуться специалисты при конструировании чипа.

Для изготовления ультрамалых приборов может быть реализована смешанная схема (*mix-and-match*) использования литографического оборудования, при которой критические участки топологии «прорисовываются» электронно-лучевой или рентгеновской литографиями, а некритические — оптической литографией.

В голографической литографии экспонируемая подложка помещается в область, где интерферируют два лазерных луча, создающих стоячую волну. Этот способ литографии применим в основном для экспонирования рисунков, имеющих периодическую или квазипериодическую структуру. Период экспонируемой решетки может составлять половину длины волны лазерного излучения. Решетки, полученные голографической литографией, применяются как дифракционные или фокусирующие элементы для формирования изображения с помощью рентгеновских лучей. Они могут использоваться также как элементы нанoeлектронных приборов с характерными размерами 1 ... 10 нм.

**Рентгеновская литография** является первым кандидатом на литографию с высоким разрешением критических областей (с разрешением менее 100 нм). Она позволяет формировать картину с разрешением ~80 нм с использованием синхротронного излучения с зазором маска–пластина 25 мкм. При зазоре 5 мкм было продемонстрировано разрешение 50 нм, а в ближне-контактном режиме — разрешение 30 нм.

Проблема в осуществлении техники рентгеновской литографии лежит главным образом в изготовлении маски. Маска для рентгеновской литографии состоит из тонкой (~2 ... 5 мкм) мембраны кремния или соединений кремния, таких как  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SiC}$  с рисунком из материала, поглощающего рентгеновские лучи, в качестве которого используется слой золота. При этом необходимо осуществлять точный контроль механического напряжения в мембране с поглощающим покрытием, так как существует прямое влияние его на точность изображения в рентгеновской литографии. Кроме того, из-за близости шаблона и пластины изображение

получается в масштабе  $1 : 1$ , а при изготовлении шаблонов с реальными размерами элементов микросхемы, т. е. передающих изображение в масштабе  $1 : 1$ , возникают серьезные проблемы, связанные с дефектностью, что требует более точного контроля дефектов по сравнению с системами, использующими оптику с уменьшением изображения. С внедрением многослойной зеркальной оптики в рентгеновскую литографию можно будет реализовать идею с уменьшением изображения. Для рентгеновского экспонирования требуются также хорошие однослойные резисты, чтобы реализовать возможности получения высокого разрешения.

*Электронно-лучевая литография* является литографической «рабочей лошадкой» в формировании наноструктурного изображения. Искажение рисунка, обусловленное рассеянием электронов (эффект близости), может быть эффективно компенсировано введением корректирующих схем. Высокоточное изображение может быть также достигнуто с помощью хорошего фазового интерферометра и контроля шума в отклоняющей системе электронного луча.

Ключевая проблема электронно-лучевой литографии — производительность. Даже по смешанной литографической схеме системы с гауссовым лучом неспособны прорисовывать  $10^{11}$  или более пикселей, необходимых для изготовления чипов приемлемого уровня сложности за разумное время. Системы с определенной формой луча и соответствующими характеристиками проекционных систем дают улучшение в скорости обработки на несколько порядков величины путем прорисовки многих пикселей в параллельном режиме. Однако увеличение тока луча, необходимое для достижения высокой производительности, будет ограничивать достижимое разрешение из-за кулоновского взаимодействия электронов и внеосевых аберраций. Альтернативный метод, который вызвал недавно интерес — это электронно-лучевая проекционная литография. Предложенные проекционные системы используют 4-кратное оптическое уменьшение с маской из материала, поглощающего электроны, на подложке, прозрачной для электронов, или на подложке, отражающей электроны. Такие электронно-оптические системы могут давать изображение до  $\sim 10^{10}$  пикселей на экспонируемом поле

с разрешением около 50 нм, ограниченным кулоновским взаимодействием и геометрической абберацией.

Электронно-лучевая и рентгеновская литографии могут быть использованы для получения наноструктур, но с помощью этих процессов пока не удастся достичь высокой производительности, необходимой для крупномасштабного производства. Электронно-лучевая литография использует хорошо сфокусированный электронный пучок, которым наносят заданный рисунок на поверхность материала. С ее помощью можно создавать на поверхности различные структуры с 10-нанометровым разрешением. Так как лучу при этом приходится воздействовать на поверхность последовательно от точки к точке, он не может создавать структуры с высокой скоростью, требуемой при конвейерном производстве. Рентгеновская литография дает возможность получать рисунки на поверхности с разрешением 20 нм, но ее технологии, использующие высокоточные маски-трафареты и облучающие системы, пока сложны и дороги для практического применения.

Что касается *ионной проекционной литографии и ионно-лучевой* с маскированием, то практически слабый эффект близости, высокая чувствительность резиста к ионам и параллельный характер обработки позволяют создавать рисунки с высоким разрешением без потери производительности. Однако с технологией изготовления масок и техникой совмещения связаны серьезные трудности. Поэтому в нанолитографии нужны также и другие подходы. На рис. 7.17 представлены результаты развития литографической техники на сегодняшний день и прогноз на будущее.

В современных нанотехнологиях все более широкое распространение получают методы, основанные на взаимодействии острия с поверхностью. Однако на сегодняшний день скорости сканирования таких систем очень низкие (~1 мм/с), так что сначала необходимо значительно улучшить производительность этих систем, прежде чем сканирующие зонды смогут стать основой нанолитографии. Одним из путей повышения производительности является использование многозондовых (до сотен и тысяч зондов) систем. Существенным достоинством зондовой технологии является ее способность манипулировать отдельными наночастицами и даже моле-

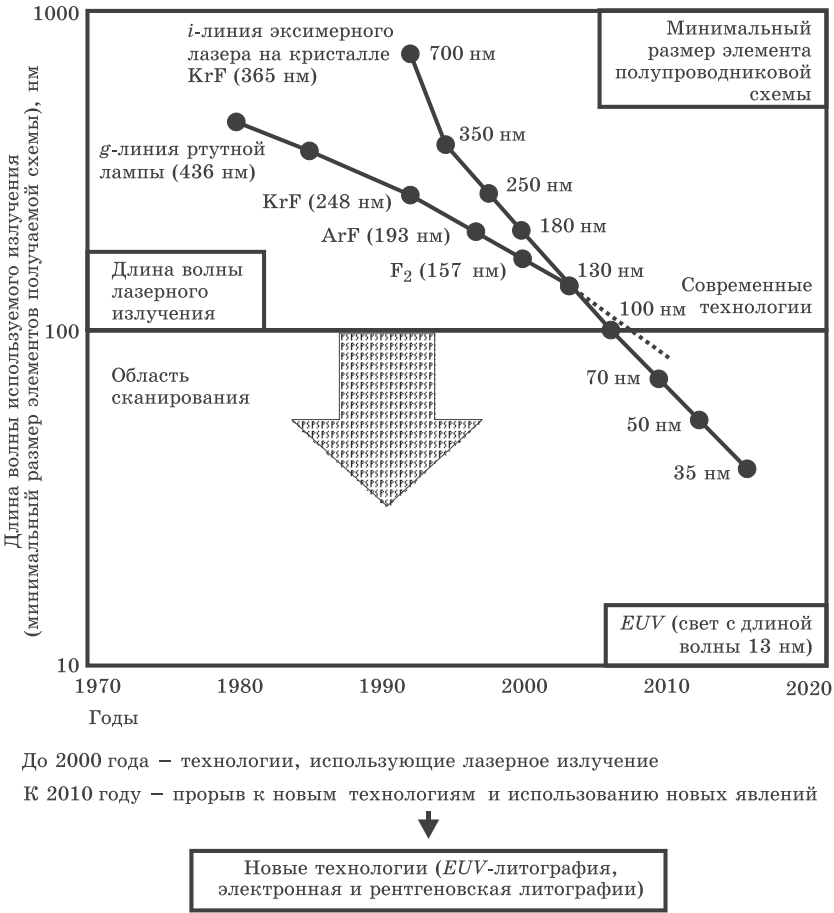


Рис. 7.17. Развитие литографической техники

кулами. Поиск новых возможностей для создания микро- и наноструктур продолжается. Наиболее перспективной, дешевой и интересной на сегодняшний день выглядит техника «нановпечатывания» (*nanoimprinting*) в кристаллическую пластинку, литография наносферами и другие. Однако рассмотрим сначала возможности сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) в нанолитографии.

## 7.6. Зондовые методы нанолитографии (СЗМ-литография)

Среди наиболее доступных методов создания наноструктур можно выделить зондовые методы нанолитографии. С момента создания сканирующего туннельного, а затем и атомно-силового (АСМ) микроскопов сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) из аналитических приборов превратились в инструменты локального модифицирования и структурирования материалов на нанометровом уровне. Сканирующие зондовые микроскопы — это системы, способные контролировать перемещение атомарно-острого зонда в непосредственной близости от поверхности подложки с субнанометровой точностью. Методы сканирующей зондовой микроскопии широко применяются в нанотехнологии и, в частности, могут быть использованы при проведении литографических операций с нанометровым разрешением. С помощью зонда СЗМ можно производить как локальную модификацию рельефа поверхности, так и локально изменять ее физико-химические свойства.

Методы локального зондового воздействия можно классифицировать в зависимости от вида физического и химического воздействия, определяемого средой, которая разделяет зонд и подложку. Зондовые микроскопы обычно используют в атмосферных условиях или в вакууме. В атмосферных условиях вода, адсорбированная на поверхности, формирует мениск между зондом и поверхностью, который играет важную роль в зондовых методах нанолитографии. В большинстве методов локального зондового модифицирования поверхности требуется создание напряженности поля между зондом и подложкой, достаточной для активации физико-химических процессов.

СЗМ-нанолитография является комплексной методикой контролируемого изготовления функциональных наноразмерных элементов на твердотельных подложках с возможностью не только контроля, но и визуализации процесса.

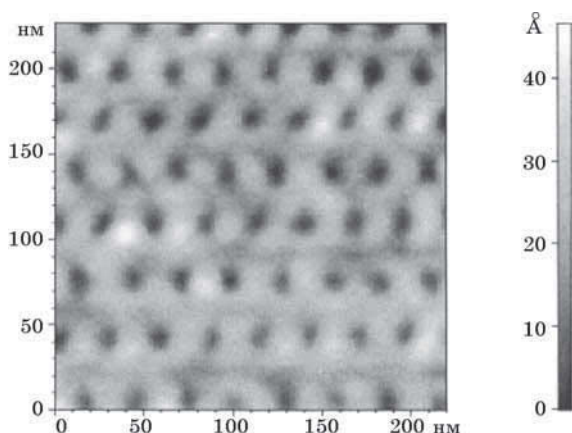
Есть два основных метода воздействия на поверхность твердотельных подложек с помощью СЗМ: механический — путем непосредственного силового воздействия зонда СЗМ

на поверхность подложки и электрический — путем приложения разности потенциалов между проводящим зондом СЗМ и подложкой.

### 7.6.1. Силовая СЗМ-литография

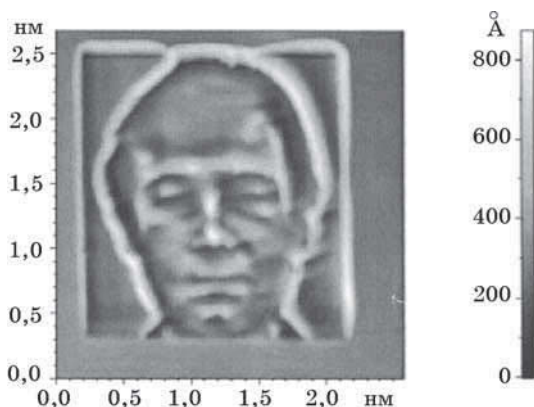
При использовании стандартных кремниевых или нитридных кантилеверов проведение силовой литографии возможно на относительно мягких подложках, при этом происходит только локальная модификация рельефа поверхности подложки, но не качественное преобразование. При использовании этого метода электрофизические свойства не меняются.

На рис. 7.18 показана поверхность пленки поликарбоната на кремниевой подложке после силовой литографии. Регулярный массив пит (ямок) был сформирован с помощью жесткого ( $F_c = 40$  Н/м) кремниевого кантилевера с применением прерывисто-контактного метода. Расстояние между питами составляет примерно 25 нм. Этот пример демонстрирует возможности использования АСМ для управляемой модификации поверхности на нанометровом уровне.



**Рис. 7.18.** Регулярный массив ямок, сформированный силовой литографией





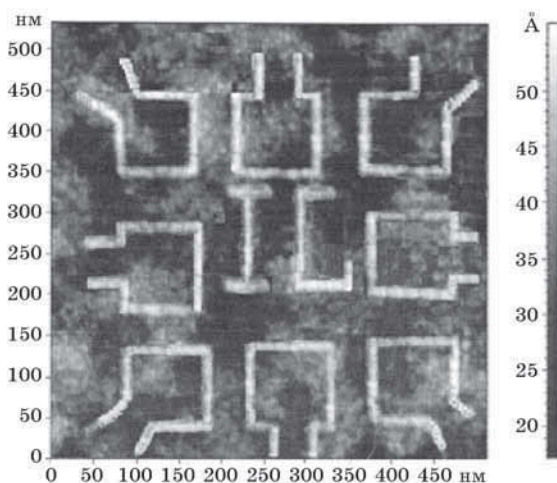
**Рис. 7.19.** Растровое изображение, полученное с помощью силовой СЗМ-литографии

Возможно также получение более сложных фигур. На рис. 7.19 представлено растровое изображение лица, полученное с использованием *psx*-файла. Для таких сложных объектов более качественные изображения могут быть получены с помощью электрической литографии.

Для проведения силовой литографии на пленке поликарбоната рекомендуется использовать однозондовые кантилеверы с жесткостью в пределах 10 ... 100 Н/м. Для проведения силовой литографии на поверхности твердого материала необходимо использование специальных кантилеверов (например, кантилеверов с алмазными иглами).

### 7.6.2. Токовая СЗМ-литография

С помощью электрической литографии могут быть изменены не только геометрические характеристики подложки, но и ее электрофизические свойства. Например, приложение разности потенциалов между образцом и проводящим зондом может привести к протеканию электрохимических процессов под зондом, в результате чего материал подложки может локально превратиться из проводящего в диэлектрический.



**Рис. 7.20.** Пример локального окисления пленки титана с помощью проводящего зонда АСМ (векторная литография)

Наномодификация поверхности не ограничивается только формированием точек. Используя соответствующее программное обеспечение, можно организовать перемещение зонда вдоль заданных векторов и формировать линии и более сложные объекты. На рис. 7.20 представлен пример векторной литографии на пленке титана, осуществленной путем локального окисления с помощью проводящего зонда.

Ширина окисной полоски 8 ... 10 нм позволяет формировать туннельно-прозрачные барьеры для электронов, а также одноэлектронные устройства, функционирующие по законам квантовой механики при комнатной температуре.

Для сложных рисунков можно проводить растровую литографию с использованием *psx*-файлов в качестве шаблонов. Разница между минимальным и максимальным прикладываемым напряжением в процессе сканирования пропорциональна яркости, соответственно, анодный окисел будет наращиваться с разной толщиной, образуя различный контраст сканированного рельефа изображения.

### 7.6.3. Прямое нанесение рисунка с помощью СТМ (автоэмиссионный метод)

Впервые литография в нанометровой области с использованием СТМ была осуществлена в 1985 году, с его помощью была получена регулярная система линий с разрешением 16 нм. Для их изготовления был использован автоэмиссионный метод.

Метод *автоэмиссионного (полевого) распыления* проводящих материалов известен давно, он первоначально использовался в технике ионной микроскопии. При этом радиус игольчатого электрода играет решающую роль при формировании нанометровых структур. Исследование этого явления позволило сделать вывод, что для формирования электрических полей, достаточных для холодной эмиссии ионов, необходимо иметь малый радиус кривизны иглы, а также небольшое расстояние от нее до поверхности. Дело в том, что при сверхсильных электрических полях уменьшаются потенциальные барьеры, определяющие переход атомов из одного равновесного положения в другое, что приводит к возникновению поверхностного диффузионного потока атомов в направлении острия иглы. При величине электрических полей, больших  $10^8$  В/см, наблюдалась эмиссия положительно заряженных ионов или кластеров, содержащих до  $5 \cdot 10^9$  частиц.

При всех способах реализации автоэмиссионного метода получения пленок скорость их осаждения может регулироваться изменением величины положительного потенциала на испарителе. Этот метод был использован для формирования проводников субмикронных размеров в микросхемах, причем простота фокусирования ионизированных частиц позволяла проводить безмасочное осаждение пленок. С помощью СТМ принципиально возможно получение дорожек, канавок и площадок нанометровых размеров. При этом в зависимости от знака потенциала, приложенного к подложке, возможно осаждение на поверхность или снятие с поверхности материала. Процесс нанесения элементов и их контроля может быть автоматизирован.

#### 7.6.4. Формирование рисунка в слое металла, полученного разложением металлоорганического соединения

С помощью СТМ можно осуществлять *прямое осаждение металла* на поверхность подложки за счет активации потоком электронов с зонда процесса разложения в вакууме паров металлоорганических соединений; например, на кремниевую подложку из паров  $W(CO)_6$  осаждались элементы из вольфрама с характерным размером около 10 нм. Напряжение на игле варьировалось от  $-40$  до  $+40$  В, а ток — от 1 нА до 1 мкА. Ширина осажденной пленки вольфрама достигала 50 нм. Аналогичный процесс был реализован для Cd и Al. На медной и кремниевой подложках получены элементы размером 20 нм.

Основным препятствием при реализации такого процесса является загрязнение осаждаемой пленки металла остатками органики. Например, в ряде случаев содержание вольфрама в пленке составляло около 50%, остальное — углерод и кислород. Это обусловлено тем, что в едином процессе осуществляются две функции, каждая из которых требует своих оптимальных условий выполнения: 1) разложение металлоорганики и осаждение материала, с одной стороны, и 2) обеспечение локальности обработки, с другой.

Этого недостатка частично лишен другой процесс — иницируемое потоком электронов *травление* в среде активного, как правило, галогеносодержащего газа, *материала* предварительно *осажденной* тонкой *пленки*. Локальная обработка здесь уже идет по материалу, полученному отдельно в заданных условиях, а значит, и с желаемыми свойствами. Первые результаты для СТМ были получены при травлении кремния в парах  $WF_4$  при давлениях  $1,33 \cdot 10^2 \dots 3,99 \cdot 10^3$  Па. Игла СТМ при этом находилась под напряжением  $-15 \dots -20$  В, размер протравленных элементов составил около 20 нм.

Принципиальным ограничением травления, активируемого потоком электронов, является образование летучих продуктов при реакции активного газа с материалом образца. Это сильно сужает возможности метода. Такого недостатка лишен процесс литографии через пленку резиста с помощью СТМ.

### 7.6.5. Литография с использованием резиста

Сканирующий зондовый микроскоп можно использовать как источник электронов для экспонирования электронорезистов. При этом применяют различные режимы эмиссии электронов: режим постоянного туннельного тока, бесконтактный режим атомного силового микроскопа с использованием электропроводящего зонда и т. д.

Литография с помощью СТМ предъявляет особые требования к качеству пленки резиста с точки зрения ее однородности и постоянства толщины. Традиционные полимеры из-за большой степени полимеризации (до  $10^4$ ) при создании особо тонких пленок требуют специальных методов их нанесения, чтобы полимерные молекулы располагались вдоль поверхности. Высокая степень полимеризации является препятствием соблюдения постоянства толщины пленки. В этом отношении для литографии с помощью СТМ хорошо бы подошли ленгмюровские пленки, если среди них обнаружатся негативные и позитивные резисты. Ленгмюровские пленки представляют собой упорядоченную структуру из сильно асимметричных линейных молекул, которые выстраиваются параллельно друг другу и вертикально по отношению к поверхности. Нанесение нескольких мономолекулярных слоев позволяет добиться очень высокого качества получаемой пленки.

При использовании в качестве резиста ПММА удастся формировать изображения с разрешением менее 100 нм. Толщина пленки резиста, требуемая для проведения экспонирования, обычно составляет 35 ... 100 нм. Экспонирование проводят в режиме сканирования зондом, на который подают отрицательное смещение в несколько десятков вольт. Проявление экспонированной области осуществляют в стандартных растворах, при этом достигается разрешение порядка 50 нм.

Следует отметить, что возможность использования СТМ для литографии по диэлектрической пленке резиста не является очевидной. Энергии туннелирующих электронов может оказаться недостаточно для разрушения (или сшивания) молекул резиста.

### 7.6.6. Совместное использование лазера и СТМ в нанолитографии

При всех своих преимуществах СТМ как литографический прибор имеет некоторые недостатки. Чтобы сообщить туннелирующим электронам энергию, достаточную для модификации молекул резиста, необходимо прикладывать высокое ускоряющее напряжение и поддерживать ток выше некоторого критического значения. Типичное значение энергии деструкции молекул резиста типа РММА составляет примерно 25 эВ. Чтобы достичь таких энергий, приходится, увеличивая напряжение, смещаться из области туннелирования в область автоэмиссии, что затрудняет работу в воздушной среде. В то же время большое значение тока может привести к нежелательным эффектам, например разогреву резиста и острия иглы, накоплению заряда в резисте. Избавиться от этого недостатка можно путем совместного использования лазера и СТМ. При совместном использовании прецизионного, но маломощного СТМ, и мощного лазера с широким пучком на лазер возлагается функция возбуждения молекул резиста, которые затем могут быть легко разрушены под действием туннельного тока.

При облучении резиста светом видимой части спектра или мягким ультрафиолетом энергии фотонов, которая в этом случае составляет 2 ... 20 эВ, недостаточно для фотодеструкции или фотоионизации полимерных молекул. Постоянно приложенное напряжение к игле СТМ сообщает электронам недостающую энергию, что вызывает деструкцию молекул резиста. Выбирая соответствующим образом рабочую частоту лазера, получаем возможность селективного возбуждения и разрыва связей в молекулах резиста. Существует несколько факторов, способствующих реализации описанного метода. Во-первых, поглощение острием иглы СТМ электромагнитного поля (фотонов) приводит к фотоэмиссии электронов. Поскольку значение туннельного тока поддерживается постоянным, то данный эффект вызывает увеличение средней энергии туннелирующих электронов, которые теперь способны вызвать ударную ионизацию молекул резиста. Во-вторых, вблизи острия иглы СТМ имеет место эффект усиления

электромагнитного поля на несколько порядков, что дает возможность не только использовать лазер меньшей мощности, но и локализовать его влияние в активной области вблизи острия иглы СТМ.

Рассмотренный выше метод литографии предъявляет повышенные требования к стабильности лазерного излучения ввиду сильного влияния последнего на характер туннелирования электронов.

Если обобщить все сказанное о применении СТМ в нанолитографии, то в итоге можно сформулировать следующее: формирование и сборка наноструктур с помощью сканирующего зонда по существу очень элегантны, но есть два ограничения — эта процедура сравнительно дорогая и относительно медленная. Хотя достигнуты значительные успехи в построении машин, в том числе и СТМ, использующих сотни или даже тысячи зондов одновременно, создание наноструктур с применением методов зондового сканирования все еще очень похоже на ручную сборку. Описанные методы могут дать удивительные отдельные результаты, но похоже, что для массового производства наноструктур они пока еще не подходят.

#### **7.6.7. Ленгмюровские пленки — перспективный резистивный материал для нанолитографии**

Идеальными резистивными слоями для литографии являются тонкие, плотные, без проколов, чувствительные к излучению слои. С толщиной резистивного слоя связана его разрешающая способность: чем тоньше слой, тем она выше. В этом отношении моно- и полимолекулярные слои полярных молекул, нанесенные на неорганические подложки методом Ленгмюра–Блоджетт, являются перспективными для сверхразрешающей нанолитографии. Возможность получения высокого разрешения на этих пленках вызывает интерес к ним как к резистам.

В обычной электронной литографии обратное рассеяние электронов ограничивает разрешение электронных резистов (эффект близости), пленки же нанометровой толщины минимизируют этот эффект. Благодаря поверхностной адсорбции,

полярные молекулы располагаются по слоям. Реакционно-способные группы находятся настолько близко друг от друга, что спонтанная полимеризация виниловых и ацетиленовых мономеров может давать высокочувствительные резисты. Одна инициация может быть усилена в  $10^4$  раз. В настоящее время все эти резисты являются негативными, их действие основано на поперечном сшивании и цепной полимеризации. Так, например, полидиацетилены могут упорядочиваться и комбинироваться в полимеры (с металлическим типом проводимости):

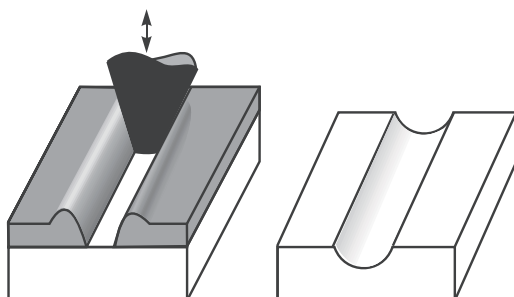


где R — алкил, X — кислота. В перспективе создание мономолекулярных пленок без проколов откроет возможность получения «неограниченного» разрешения. В настоящее время наибольшая достигнутая чувствительность —  $1 \text{ мкКл/см}^2$  для электронного резиста. Она обусловлена высоким поглощением вторичных фотоэлектронов и обратно рассеянных из подложки электронов. Предполагается, что количество проколов в ленгмюровских пленках толщиной 45 нм должно быть на порядок величины меньше, по сравнению с пленками, полученными центрифугированием. Ленгмюровские пленки принимают форму той поверхности, на которую их наносят, и они могут быть полезными для травления металлических пленок, которые пересекают ступеньки. В производстве нанометровых полупроводниковых приборов этот способ открывает большие возможности для передачи рельефных изображений.

### 7.6.8. Термомеханическая нанолитография

Существуют и другие методы формирования нанометровых рисунков с помощью зонда АСМ. Например, возможно механическое модифицирование поверхности с локальным воздействием с использованием фоторезиста, которое проводят в режиме постоянного и импульсного (ударного) давления на поверхность подложки. Второй способ является предпочтительным, так как он меньше подвержен влиянию шероховатости подложки. Принципиальная схема механической





**Рис. 7.21.** Схема проведения механической зондовой литографии

зондовой литографии представлена на рис. 7.21. Для осуществления локального воздействия в маскирующем покрытии, например, в пленке фоторезиста толщиной 5 ... 6 нм, формируют окно. Для получения таких тонких маскирующих пленок стандартный раствор фоторезиста разбавляют в 10 ... 50 раз и проводят центрифугирование со скоростью 4000 ... 6000 мин<sup>-1</sup> в течение нескольких десятков секунд. Применяя такой подход, можно, например, сформировать канавки шириной 90 нм в эпитаксиальном слое GaAs, лежащем на стоп-слое из Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Для этого используют селективный травитель на основе лимонной кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 5 : 10 : 50). Механически модифицированные структуры могут быть использованы в качестве маски для взрывной литографии или для последующего локального электрохимического осаждения.

Значительные успехи достигнуты в настоящее время при использовании совместного механического и термического воздействий (термомеханическая литография). Данный метод обеспечивает формирование углублений менее 100 нм в пленке поликарбоната за счет термомеханического стимулирования фазового перехода полимер–стекло. Термомеханическая литография является базовой идеей для создания Тбитных запоминающих устройств, пропагандируемой компанией IBM. Их концептуальный подход строится на создании многозондового картриджа. Большое количество микро-электромеханических элементов позволяет значительно повысить скорость записи и считывания информации.

### 7.6.9. Перьевая нанолитография

К новым методам зондовой нанолитографии можно отнести так называемый метод «погружения пера» или, как его еще называют, «перьевая нанолитография» (*Dip Pen Nanolithography — DPN*). Это — один из способов построения произвольных структур на поверхности, записи их точно так же, как записываются чернилами линии с помощью перьевой ручки. Отсюда и название метода «перьевая нанолитография». Этот метод основан на переносе молекул с зонда на подложку посредством диффузии частиц через мениск воды, соединяющий зонд и подложку. На рис. 7.22 представлена упрощенная схема проведения процесса.

В перьевой нанолитографии «чернила» (атомы или молекулы) хранятся на кончике сканирующего зонда, который передвигается по поверхности, оставляя за собой линии и узоры. Молекулы с требуемыми химическими свойствами наносятся на острие зонда посредством окунания в соответствующий разбавленный раствор реагента с последующим испарением растворителя (испарение часто осуществляют в потоке дифторэтана). Данный метод позволяет формировать линии шириной до 12 нм на расстоянии 5 нм одна от другой. Среди материалов, которые наносили по описанной методике, следует выделить проводящие полимеры, дендримеры, ДНК, органические красители, антитела, алканотиолы. Алканотиолы были использованы в виде монослоя в качестве

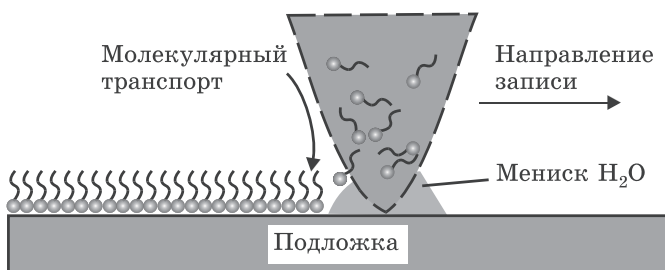


Рис. 7.22. Схема проведения зондовой нанолитографии с помощью «погруженного пера» (волнистые линии — молекулярные «чернила»)

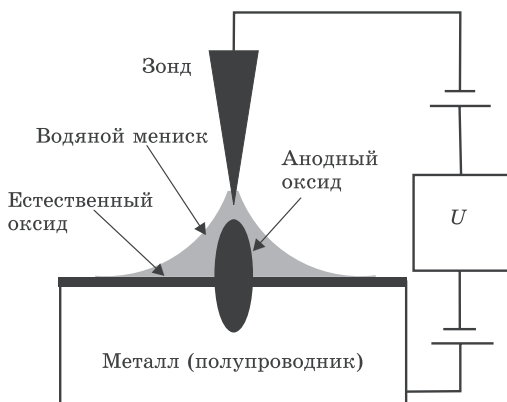
маски для травления золота и последующего наноструктурирования поверхности кремния.

Перьевая нанолитография, разработанная сотрудниками Нортвестернского университета, имеет несколько преимуществ, важнейшими из которых являются такие два: в качестве наночернил можно использовать многие вещества, а писать можно практически на любой поверхности. Кроме того, перьевую нанолитографию можно использовать для получения практически любой структуры с произвольной детализацией или сложностью, поскольку щупами АСМ можно относительно легко манипулировать. Это делает перьевую нанолитографию предпочтительной техникой при создании новых и сложных структур в небольших объемах. Недостаток процесса — он очень медленный в отличие от импринт-литографии. Чтобы улучшить положение дел, проводятся различные исследования, которыми, в основном, занимается развивающаяся компания NanoInk.

#### **7.6.10. Локальное анодное окисление зондом АСМ как метод нанолитографии**

Одним из методов получения топографического рисунка на поверхности образца в нанометровой области, как уже вкратце было рассмотрено в разд. 7.6.2, является локальное анодное окисление поверхности с помощью зонда СЗМ. Данный метод интенсивно используется в настоящее время как для локальной модификации различных твердых материалов, так и для изготовления активных элементов нанoeлектроники. Рассмотрим этот метод более подробно.

Суть метода связана с протеканием электрохимической реакции под проводящим зондом на поверхности, способной окисляться при приложении к ней положительного смещения относительно зонда (рис. 7.23). Процесс локального анодного окисления можно проводить на базе атомно-силовых микроскопов с вертикальным разрешением до 0,02 нм и латеральным разрешением до 10 нм. Держатель образцов должен иметь контактную площадку для соединения образца с электрической схемой микроскопа.



**Рис. 7.23.** Схематическое представление локального анодного окисления поверхности зондом АСМ ( $U$  — система подачи напряжения)

Первоначально для этих целей использовали СТМ. Однако известно, что СТМ позволяет визуализировать поверхность только проводящих покрытий, это ограничивает его возможности в технологии, когда необходимо контролировать поверхность как проводящего, так и изолирующего покрытия. Для этих целей лучше подходит АСМ, если применить в нем проводящий зонд, позволяющий подавать на него электрический потенциал и пропускать заданные токи между зондом и проводящими подложками. Преимущество применения АСМ перед СТМ заключается в том, что проводящие подложки путем окисления можно переводить в диэлектрические структуры (или, по крайней мере, в структуры с низкой проводимостью) и одновременно проводить визуализацию и контроль сформированных объектов, в том числе на диэлектрических подложках.

В настоящее время зондовое окисление является хорошо изученным процессом. Обычно его проводят в атмосферных условиях без погружения в жидкость. В качестве окислителя наиболее часто выступает атмосферная влага, адсорбированная на поверхности. В этом процессе зонд АСМ, находящийся под отрицательным электрическим потенциалом ( $\sim 10$  В), при приближении к заземленной поверхности полу-

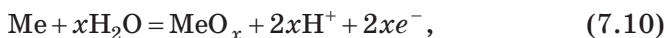
проводника или металла вызывает его локальное окисление во влажной атмосфере. Такого рода двухэлектродную систему принято называть электрохимической наноячейкой. Доставка воды в зазор между зондом и подложкой осуществляется под действием электрического поля напряженностью  $E$ , которая достигает величин порядка ГВ/м и оказывает ориентирующее действие на полярные молекулы воды вдоль вектора напряженности электрического поля. Это поле и обеспечивает доставку воды, потребляемой в ходе окисления. Размеры образующихся оксидных областей зависят как от электрических режимов модификации, так и от внешних атмосферных условий. При постоянной разности потенциалов  $\Delta U$ , прикладываемой между зондом и подложкой, основное падение напряжения происходит в растущем оксиде. Локальное распределение скорости образования оксида определяется разностью потенциалов в каждой точке, что приводит к зависимости толщины оксида от расстояния между зондом и данной точкой на поверхности.

Локальное анодное окисление исследовалось для широкого спектра материалов: танталовой, алюминиевой и титановой пленок, поверхности углерода, кремния и арсенида галлия, поверхности полупроводниковых гетероструктур, а также изучался рост линии нитрида кремния на поверхности кремния в атмосфере аммония.

В настоящее время не существует универсальной модели, которая бы удовлетворительно описывала обнаруженные зависимости высоты анодного оксида от времени его роста.

Высокое электрическое поле ( $\sim$  до  $10^8$  В/см) вокруг кончика иглы зонда АСМ производит во влажной атмосфере кислородосодержащие анионы, которые образуют соединение с поверхностными атомами металла или полупроводника. Общая одномерная модель анодного окисления схематично представлена на рис. 7.24.

Процесс анодного окисления элементарного металла можно описать рядом уравнений. На металлическом аноде возможно протекание следующих реакций:



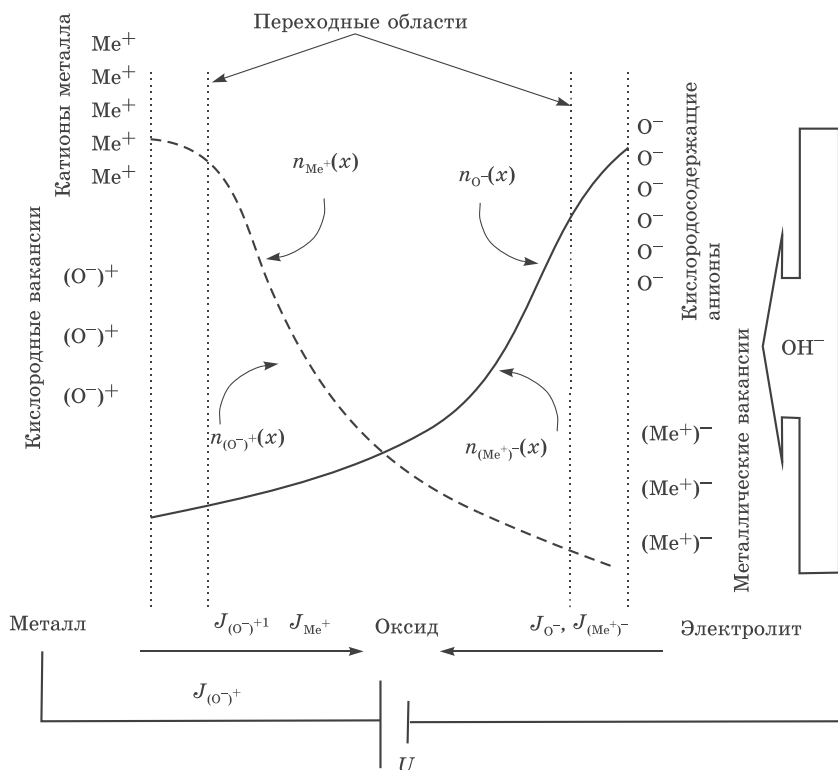


Рис. 7.24. Общая одномерная модель анодного окисления

Одновременно на катоде возможно выделение водорода:



а в зазоре между зондом и подложкой устанавливается равновесие



Окислительная реакция на поверхности кремния записывается следующим образом:

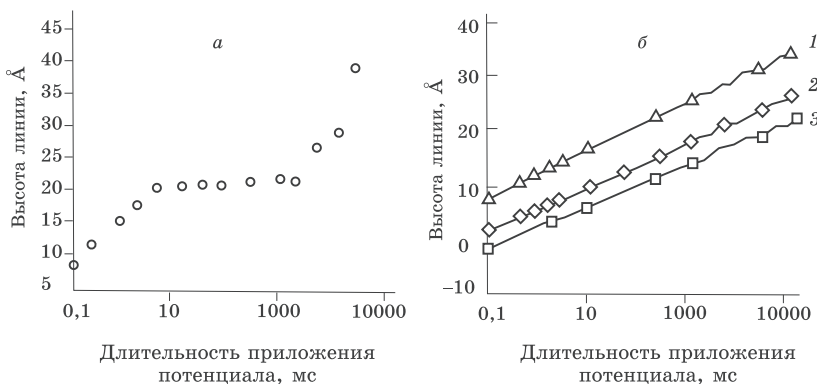


В условиях обычной электролитической ячейки, т. е. при полубесконечном объеме электролита, протекание реакций (7.10) и (7.11) приводит к локальному изменению pH вблизи анода. Однако в условиях зондового окисления катод и анод расположены настолько близко, что ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образующиеся в результате реакций (7.10) ... (7.12), рекомбинируют мгновенно в соответствии с уравнением (7.13). Поэтому в зондовом окислении можно пренебречь изменением pH в приэлектродном пространстве.

АСМ-изображения были получены в резонансной полуконтактной моде с кремниевыми кантилеверами ( $\nu = 150$  кГц), покрытыми проводящими слоями. На поверхностях пленок титана были созданы окисленные участки посредством локального анодного окисления зондом АСМ при приложении потенциала в 10 В длительностью от 10 до 1000 мс. Окисленные участки могли быть визуализированы методом АСМ за счет разбухания окисленных линий, что приводило к появлению рельефа высотой в несколько нанометров по сравнению с исходной поверхностью пленки. Разбухание пленки связано с окислительным процессом перехода кристаллической структуры титановой пленки в аморфное состояние.

Особенности прокисления ультратонких титановых пленок толщиной в 4 нм были проанализированы в широком интервале длительности действия окисляющего напряжения. Зависимость высоты оксидных линий от времени окисления при напряжении на зонде в 10 В представлены на рис. 7.25, а. Видно, что для времен окисления вплоть до 5 мс наблюдается логарифмический характер роста высоты оксида. Наблюдаемое насыщение высоты оксида титановой пленки с увеличением времени приложения потенциала в интервале времен от 5 до  $10^3$  мс интерпретируется как полное прокисление титановой пленки толщиной 4 нм под зондом АСМ.

Увеличение времени окисления до более  $10^3$  мс приводило к дальнейшему увеличению высоты оксидной линии. Это может быть интерпретировано как начальная стадия процесса окисления кремниевой поверхности сквозь пленку титанового оксида толщиной ~6 нм и естественный оксид кремния под ней.



**Рис. 7.25.** Зависимость высоты линий локального анодного окисления от времени приложения напряжения на зонд АСМ: *а* — для тонкой пленки титана толщиной 40 Е, *б* — для пленок титана (1), арсенида галлия (2) и кремния (3); напряжение на зонде составляет 10 В

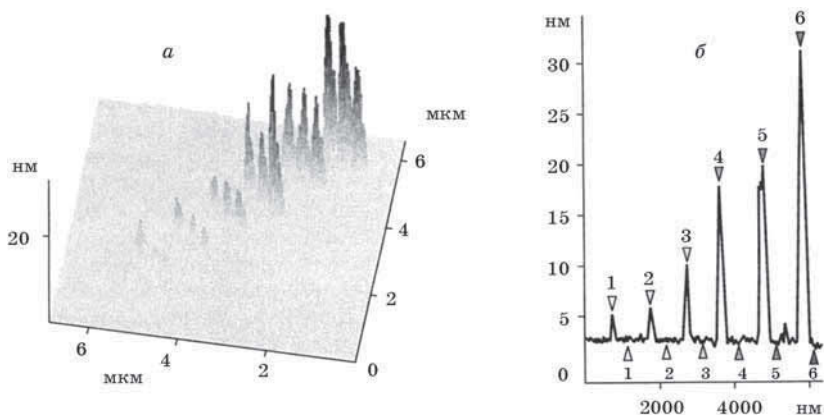
Аналогичные эксперименты по анодному окислению проводились на поверхности кремния(111) и арсенида галлия(001). Стабильное локальное анодное окисление поверхности кремния под зондом АСМ наблюдалось в широких интервалах величин прилагаемого на зонд напряжения и времени приложения этого напряжения. Зависимости высоты оксидных линий для титана, кремния и арсенида галлия от времени окисления показаны на рис. 7.25, б. Из графиков видно, что процесс окисления на титановой пленке проходит более интенсивно, чем на поверхностях полупроводников. Результаты всех измерений находятся в хорошем соответствии с первой моделью окисления Мотта для  $t \gg t_{\text{trans}}$ :

$$h \sim h_c \ln(t/t_c),$$

где  $t_{\text{trans}}$  — некоторое время для разделения моделей,  $h$  — высота оксидной линии,  $h_c$  — длина, которая характеризуется энергией электрона,  $t$  — время окисления,  $t_c$  — некоторое пороговое время для окисления.

Логарифмический закон для зависимостей высоты линий окисления от длительности приложения на зонд АСМ анодного потенциала позволяет сделать вывод, что процесс окисления регулируется обменом электронами. Минимальные времена

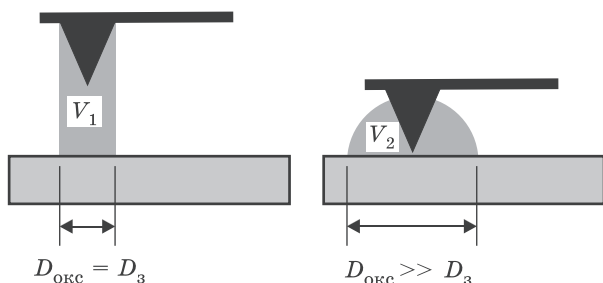




**Рис. 7.26.** Топографическое АСМ-изображение поверхности (а) и профиль рельефа поверхности (б) GaAs с системой оксидных точек, полученных при приложении повышенных потенциалов. Высоты точек, нм: 1-1 — 2,60; 2-2 — 3,02; 3-3 — 7,39; 4-4 — 14,95; 5-5 — 17,39; 6-6 — 29,06

(пороговое время) приложения на зонд потенциала в 10 В, при которых регистрировалось локальное анодное окисление, для титана, арсенида галлия и кремния составили  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $6,5 \cdot 10^{-4}$  и  $14,5 \cdot 10^{-4}$  с соответственно. Высота металл-оксидного барьера для просачивания электрона может быть получена из определения Моттом пороговой высоты оксида. Для титана, арсенида галлия и кремния она составляет  $66 \pm 9$  мэВ.

Для увеличения глубины модификации можно увеличить напряжение, прикладываемое к системе зонд–поверхность. На рис. 7.26, а показано трехмерное АСМ-изображение массива точек локального анодного окисла на поверхности GaAs при приложении повышенных окисляющих потенциалов. Высота точек составила величину до 30 нм (рис. 7.26, б). Следует заметить, что интенсивность окисления поверхности металлов и полупроводников в атмосферных условиях критически уменьшается при уменьшении относительной влажности воздуха до 25 ... 30%. Это свидетельствует в пользу того, что определяющую роль в процессе окисления играет ток

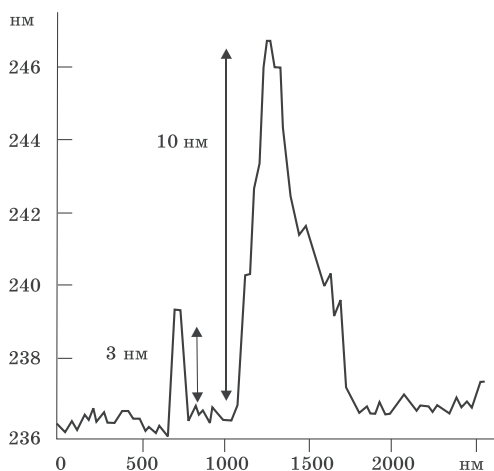


**Рис. 7.27.** Схематическое изображение положений иглы зонда относительно поверхности:  $D_{\text{окс}}$  — диаметр окисляемой поверхности,  $D_z$  — диаметр зонда

$\text{OH}^-$ -ионов к поверхности из области непосредственно вокруг кончика иглы АСМ, где электрическое поле является максимальным (см. рис. 7.24). Относительная влажность оказывает влияние не только на величину пороговой напряженности поля, но и на латеральные размеры формируемых оксидных областей. Это объясняется зависимостью формы мениска воды, соединяющего зонд и подложку, как от толщины слоя адсорбированной воды, так и от расстояния между зондом и подложкой. Природа этой зависимости наглядно иллюстрируется геометрической моделью, представленной на рис. 7.27. Видно, что одним из путей уменьшения ширины линий, формируемых при окислении, является увеличение расстояния между зондом и подложкой. Максимально допустимый подъем зонда над поверхностью следует определять по величине силового гистерезиса, устанавливаемого экспериментально для выбранных материалов и внешних условий.

К сожалению, метод модификации поверхности с помощью индуцированного иглой стандартного АСМ локального анодного окисления не позволяет получить глубину литографического воздействия больше чем в несколько нанометров. Это накладывает серьезные ограничения на более широкое использование метода.

Анализ полученных результатов по локальному анодному окислению позволил сделать выводы, что лимитирующими факторами для окисления могут являться естественный оксид и повышенная механическая напряженность внутри по-



**Рис. 7.28.** Профиль рельефа поверхности GaAs, проведенный через линии локального окисления: слева — линия окисления, полученная без приложения дополнительного механического давления, справа — с приложением дополнительной силы

лупроводника в области роста оксида. Можно предположить, что «прямое процарапывание» поверхности иглой АСМ при одновременном приложении на иглу как механического, так и электрического напряжения, с одной стороны, снимает естественный оксид с поверхности полупроводника, а с другой стороны, позволяет снять механические напряжения в объеме.

На рис. 7.28 показан профиль поверхности GaAs, на котором рядом друг с другом были сформированы две окисные линии — одна с приложением только окисляющего потенциала, вторая — с дополнительным приложением механического давления на зонд во время окисления. Линия, которая была получена одновременным окислением и механическим воздействием, действительно является более высокой (10 нм), однако ее ширина (>500 нм) является неудовлетворительной для широкого применения метода. То есть важным фактором для широкого внедрения метода локальной модификации поверхности зондом АСМ является увеличение глубины окисления с одновременным сохранением пропорции размеров (глубины и ширины) получаемого оксида.

Следует отметить существование критического значения относительной влажности воздуха (25%), ниже которого не происходит анодное окисление даже для больших времен приложения окисляющего потенциала в 10 В.

Приведенные результаты показывают возможности сверхглубокого локального анодного окисления поверхностей титана, арсенида галлия и кремния проводящим зондом атомно-силового микроскопа как при приложении электрического потенциала, так и при одновременном механическом воздействии зонда АСМ на поверхность.

Описанная методика нанолитографии успешно применена для создания наноструктурных объектов на основе гетероструктур GaAs/AlGaAs с характерной глубиной окисления 60 нм.

Также проводилось локальное анодное окисление углеродных дорожек, нанесенных на диэлектрик SiO<sub>2</sub>, с использованием атомно-силового микроскопа с проводящим зондом. Анодное окисление углеродных пленок выгодно отличается от окисления металлических пленок тем, что в результате образуются летучие соединения, например:



Анализировалась зависимость ширины и толщины дорожек, полученных окислением, от напряжения и относительной влажности. Анодное окисление проводилось зондовым датчиком с кремниевым треугольным кантилевером и Pt-покрытием, в контактном методе сканирования на АСМ, размещенном в среде с контролируемой относительной влажностью. На зонд подавался двуполярный ступенчатый сигнал, амплитуда напряжения которого изменялась от 3 В до 10 В. Относительная влажность устанавливалась от 25% и до 65%.

Полученные результаты показывают, что при относительной влажности 65% анодирование углеродных дорожек начинается при разности потенциалов 3,5 В. Последующее повышение напряжения приводит к уширению получаемых дорожек. При относительной влажности 25% окисление начинается при напряжении 5,5 В. Последующее повышение напряжения также приводит к уширению дорожек. Вне зависимости от влажности разность потенциалов между зондом и образцом, равная 10 В, приводит к «бурной» реакции окисления углерода и десорбции части углеродной дорожки.

## 7.7. Литография наносферами

Другой простой метод формирования наноструктур — литография наносферами. Если на плите разместить шарики настолько близко, насколько это возможно, они сформируют плотную группу, и каждый шарик будет окружен шестью другими.

Если данный массив окрасить распылением сверху, а затем убрать шарики с плиты, изображение будет выглядеть, как набор нарисованных треугольных точек с вогнутыми краями. Другими словами, однослойная структура шариков здесь использовалась в качестве технологической маски.

Представим теперь, что шарики имеют наноскопические размеры, такими же будут изображенные точки. На рис. 7.29, подготовленном группой Рика ван Дайна из Норт-вестернского университета, показаны точки серебра, полученные таким способом. На поверхность можно поместить множество наносфер и подготовить правильные массивы из

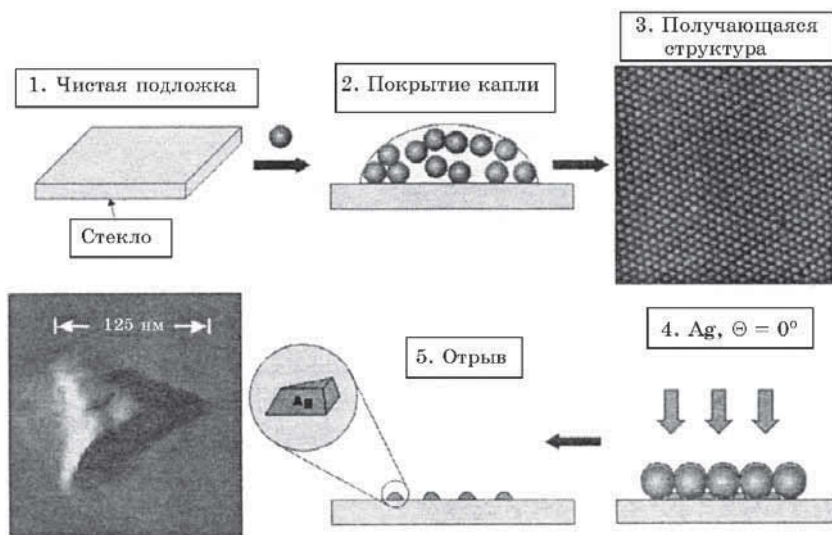


Рис. 7.29. Схема процесса литографии наносферами

большого числа точек. Данный метод был назван литографией наносферами, и он имеет несколько прекрасных особенностей: можно использовать множество сортов поверхностей и распыляемых материалов (металлы, молекулы разных веществ, в частности, сферические частицы  $\text{SiO}_2$ , молекулы фуллерена  $\text{C}_n$  и др.), кроме того, на треугольники можно последовательно накладывать несколько слоев. Важно отметить, что данный тип литографии в отличие от перьевой нанолитографии или сканирующих зондов, но подобно импринт-литографии, является параллельным.

Однослойные массивы наносфер можно широко применять для формирования квантовых точек различных материалов. Эти структуры являются основой для создания запоминающих сред терабитных устройств хранения информации.

## 7.8. Нанопечатная литография

Наноимпринт-литография (нанопечатная литография — НПЛ) является методом, основанным на древнем искусстве выдавливания какого-либо изображения, адаптированным к современным потребностям полупроводникового производства. Этот метод может лечь в основу дешевой, высокопроизводительной промышленной технологии.

Различают несколько видов наноимпринта:

- наноимпринт с использованием в качестве резиста термопластика;
- наноимпринт с использованием мономера с низкой вязкостью, способного к полимеризации (отверждению) под действием УФ-излучения;
- наноимпринт с использованием термического отверждения;
- прямая механическая печать (прессование) и
- наноимпринт с использованием молекулярных «чернил».

Рассмотрим некоторые из этих видов наноимпринта.

**Наноимпринт с использованием термопластика.** Этот метод впервые был предложен в 1995 году и заключается в прессовании штампом (пресс-формой) тонкой пленки полимера и таким образом перенесении на нее топологии штампа. В методе НПЛ изображение образуется в основном за счет фи-

зической деформации полимерного резиста штампом, несущим изображение наноструктуры. Такой резист — это покрытие, достаточно мягкое для того, чтобы можно было нанести на него отпечаток более твердым штампом. Резистом служит термопластичный полимер, размягчающийся при нагревании. Для размягчения его обычно нагревают выше температуры стеклования в процессе формирования изображения, облегчая точное воспроизведение рисунка штампа. Оборудование для наноимпринта должно обеспечивать очень высокую точность контроля температуры и давления, а также параллельность штампа относительно подложки в течение всего процесса литографии, что необходимо для получения однородного по толщине остаточного слоя резиста-полимера.

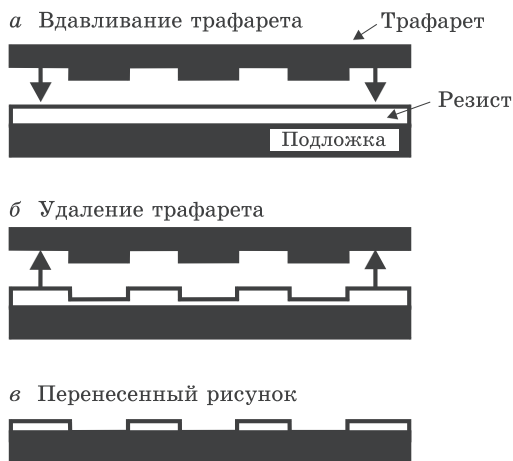
Этот метод является экономически более эффективным, так как один штамп может использоваться многократно.

Основные этапы процесса этого вида наноимпринта приведены на рис. 7.30. Сначала на поверхность подложки наносится слой полимера, имеющего подходящие температуру стеклования и молекулярный вес. Затем полимер нагревается и продавливается штампом с изображением наноструктуры (рис. 7.30, *а*), создавая контрастное изображение на слое полимера. Во время наноимпринта, продолжающегося, как правило, несколько секунд, полимер перераспределяется, заполняя объем, определяемый рельефом штампа. При этом топология штампа переносится на полимерный слой. После охлаждения штамп отделяется от подложки. На подложке остается твердый полимерный слой с точной копией рисунка штампа (*позитивное изображение* рисунка штампа).

После того как трафарет убран (рис. 7.30, *б*), для удаления остаточного слоя полимера в сжатых областях (участки тонкого слоя полимера) используется анизотропное реактивное ионное травление (рис. 7.30, *в*), таким образом осуществляется перенос изображения со штампа на резист.

Штамп может быть изготовлен из металла, диэлектрика или полупроводника методом высокоточной литографии, например, методом электронолитографии.

НПЛ свободна от многих проблем, присущих стандартным методам литографии и связанных с диффузионным пределом, рассеянием излучения и химическими процессами.



**Рис. 7.30.** Схематическое изображение этапов процесса литографической нанопечати: *а* — трафарет из твердого материала, изготовленный методом электронно-лучевой литографии, вдавливается в более мягкий резист для получения отпечатка; *б* — после этого трафарет убирается; *в* — оставшийся на дне канавок сильно деформированный мягкий материал удаляется химическим травлением

В результате с помощью НПЛ можно недорого и с высоким выходом получать структуры размером менее 10 нм на больших площадях, что недоступно для всех существующих методов литографии. Этим методом была получена периодическая структура в полиметилметакрилате в виде сетки отверстий диаметром 10 нм, периодом 40 нм и глубиной 60 нм.

В первом приближении предельное разрешение НПЛ зависит от минимального размера элементов в штампе.

Воспроизводимость процесса печати и долговечность штампа — два ключевых момента, определяющих перспективность НПЛ с точки зрения применения в промышленной технологии.

В 1997 году нанопечатную литографическую технологию, позволяющую создавать рельефы с шириной каналов 10 нм, уже демонстрировали исследователи из Принстонского университета. При использовании данной технологии долгое время не удавалось совместить последовательно формируемые слои и об этой технологии на некоторое время забыли. Сейчас,



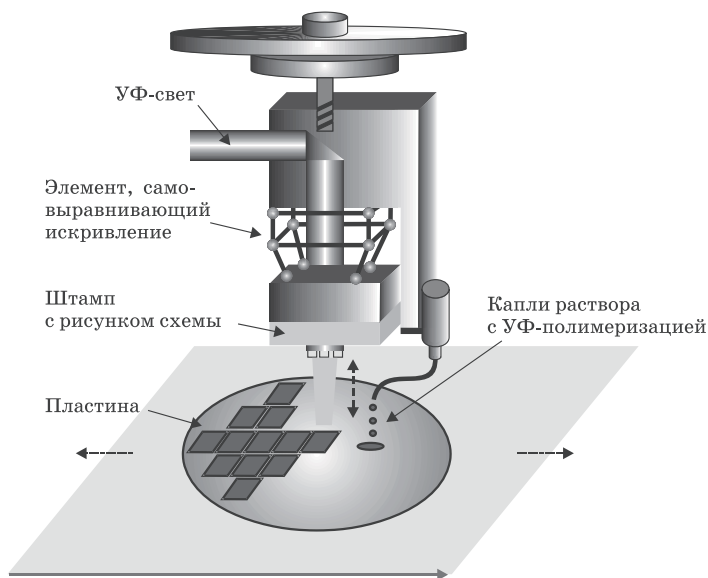
когда специалисты компании Nanonex (США) добились неплохих результатов в этом направлении при использовании обратного сканирующего туннельного микроскопа, перед этой технологией открылись хорошие перспективы. Основное преимущество НПЛ перед аналогами — низкая себестоимость производства микропроцессоров. Кроме того, НПЛ откроет новые горизонты для молекулярной электроники, позволив печатать ИС с точностью до нескольких молекул мономера.

Показано, что НПЛ является весьма перспективным и сравнительно дешевым методом для промышленного изготовления полупроводниковых приборов и ИС с высоким (до 10 нм) разрешением. Ожидается, что она может стать основным методом непосредственного изготовления активно разрабатываемых в настоящее время микро- и нанoeлектронных приборов, в том числе и оптоэлектронных на основе органических соединений.

Нанопечатная литография представляет собой новый высокоэффективный подход к производству дешевой нанолитографической продукции с высокой скоростью, поскольку она не требует использования сложного облучающего оборудования. С методом НПЛ, возможно, будет связано развитие не только технологии создания наноструктур и интегральных схем, но и целых научных направлений (биология, химия, медицина, материаловедение и др.).

**Наноимпринт с УФ-полимеризацией мономера.** Этот вид нанопечатания отличается от предыдущего тем, что в качестве резиста используется мономер с низкой вязкостью, покрывающий поверхность кристалла, который под действием УФ-излучения полимеризуется и застывает, оставляя необходимый рисунок на поверхности подложки. Остаточный слой полимера удаляется травлением. Установка для такого вида печати показана на рис. 7.31. Рассмотрим эту технологию на примере S-FIL-процесса (*Step and Flash Imprint Lithography — S-FIL*).

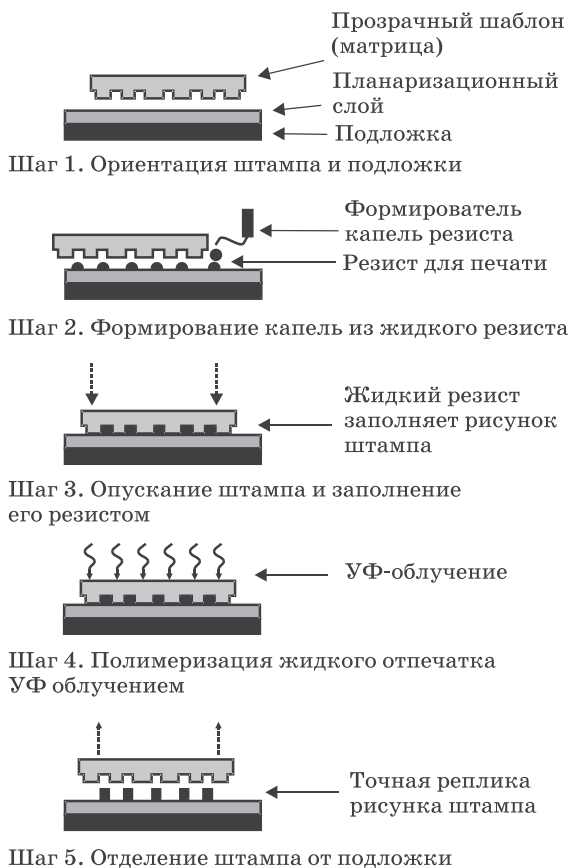
**S-FIL-процесс** — это новейшая литографическая технология, способная формировать структуры нанометровых размеров и приспособленная для печатания трехмерных структур. Метод называется нанопечатная литография «печать и вспышка». Он был разработан компанией Molecular Imprints



**Рис. 7.31.** Степпер, работающий в режиме «капля по запросу», для проведения S-FIL-процесса

(США), которая была основана в 2001 году для конструирования, разработки, производства и поддержки систем НПЛ для использования в производстве полупроводниковых приборов и других отраслях промышленности. S-FIL является технологией, которая обеспечивает более низкую стоимость, и представляет собой более простую альтернативу дорогим оптическим литографическим процессам. S-FIL-технология, работающая при комнатной температуре, является процессом низкого давления ( $<1$  Н/кв. дюйм) и демонстрирует разрешение менее 20 нм.

Рассматриваемый метод использует штамп из плавленого кварца с протравленным в нем рисунком схемы (рис. 7.32). Поверхность плавленого кварца, покрытая разъединяющим слоем (облегчающим в дальнейшем разъединение штампа и подложки с репликой), мягко прессует тонкий слой мономера с низкой вязкостью, содержащего кремний. При воздействии УФ-излучения (через прозрачный кварцевый штамп)



**Рис. 7.32.** Последовательность операций НПЛ «печать и повтор» с получением позитивного изображения рисунка шаблона (S-FIL-процесс)

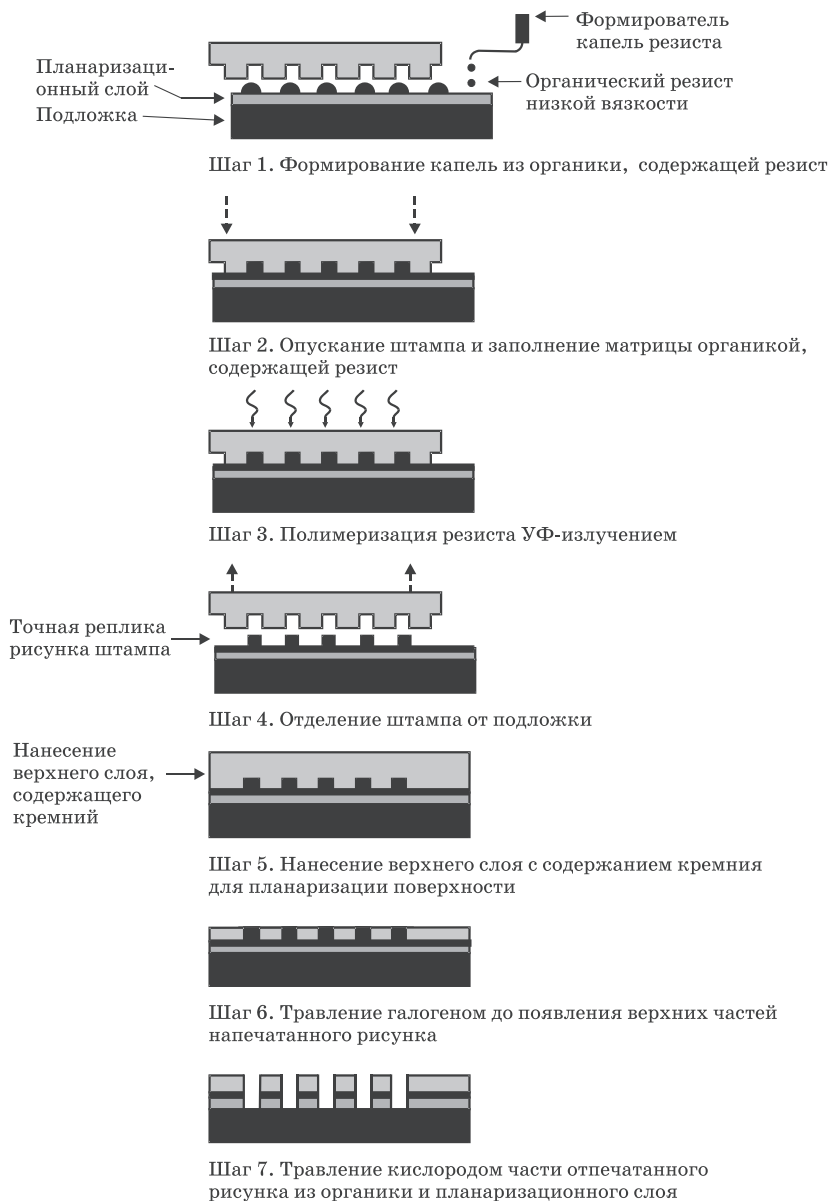
мономер полимеризуется в твердый слой. После отделения штампа на поверхности пластины остается рисунок схемы, представляющий собой отпечаток с позитивным изображением рисунка штампа. Остаточный слой полимера между элементами схемы удаляется в процессе травления. На подложке остается идеальная реплика штампа, готовая для дальнейшего использования. Этим методом было получено разрешение менее 20 нм. Только процесс изготовления штампа

ограничивает разрешение. S-FIL-штампы обычно изготавливаются с использованием оптического маскирования с фазовым сдвигом (*phase-shift masking*) или электронно-лучевого метода, который имеет высокое разрешение.

S-FIL-метод имеет несколько важных преимуществ по сравнению с обычной оптической литографией и ЭУФ-литографией. Параметры формулы для разрешения в классической фотолитографии ( $k_1$ ,  $NA$ ,  $\lambda$ ) не применимы к S-FIL-методу, так как эта технология не использует уменьшающие линзы. Исследования ряда ученых в области длин волн ниже 100 нм указывают, что разрешение ограничено только разрешением рисунка на штампе, т. е. разрешение S-FIL-процесса является прямой функцией разрешения процесса изготовления штампа. Поэтому S-FIL-оборудование может использоваться для нескольких поколений ИС и должно иметь больший срок службы, чем оборудование оптической литографии, которое необходимо заменять при уменьшении экспонирующей длины волны.

**S-FIL/R (reverse)-технология** представляет собой импринт-процесс более высокого качества по сравнению со стандартной S-FIL-технологией и дающий *негативное изображение* рисунка штампа. S-FIL/R-процесс использует органическую импринт-жидкость, нанесенную поверх предварительно планаризованной поверхности пластины. Дополнительное покрытие, содержащее кремний, наносится на отпечатанный слой (реплику).

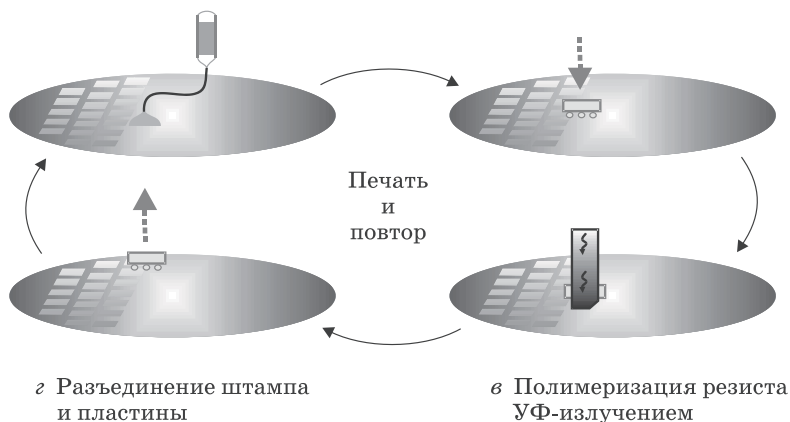
Основные этапы — те же, что и при S-FIL-процессе, за исключением того, что для формирования рисунка используется органика, а не импринт-жидкость, содержащая кремний (рис. 7.33, этапы 1 ... 4). После печатания с целью планаризации поверхности наносится материал, содержащий кремний, используя стандартное оборудование для нанесения слоя (этап 5). Затем полученная структура изотропно травится галогеном до тех пор, пока не появятся верхние части отпечатка из органики (этап 6). Последующее травление в кислороде усиливает отношение глубины к ширине изображения в напечатанном слое (этап 7). Полученный отпечаток является *негативным изображением* рисунка штампа. S-FIL- и S-FIL/R- процессы дополняют друг друга, обеспечивая определенные преимущества в зависимости от их применения.



**Рис. 7.33.** Последовательность операций НПЛ «печать и повтор» с получением негативного изображения рисунка штампа (S-FIL/R-процесс)

а Формирование капель резиста

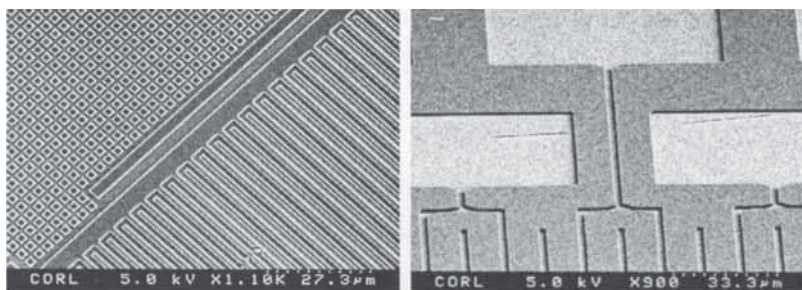
б Опускание штампа на резист



**Рис. 7.34.** Последовательность процессов «печать и повтор»

**Последовательность процессов «печать и повтор» (step and repeat).** S-FIL-технология является бислойной с использованием импринт-раствора (низкой вязкости с УФ-полимеризацией), нанесенного на нижележащий органический планаризационный слой. Штамп является твердым и прозрачным, пропускающим УФ-излучение для полимеризации импринт-раствора. Сначала на подложку наносится органический планаризационный слой (рис. 7.34). Затем на нее наносится каплями импринт-раствор с низкой вязкостью, способный к фотополимеризации (этап а). После этого штамп плавно опускается на жидкий раствор, который, перемещаясь, принимает рельеф штампа (этап б). Облучение УФ-светом через заднюю сторону кварцевого штампа полимеризует раствор и он становится твердым (этап в). Штамп отделяется от подложки, оставляя изображение кремний-органического рельефа, которое является точной репликой рисунка штампа (этап г). Непродолжительное травление галогеном используется для того, чтобы удалить неперемещенный (остаточный) полимеризованный импринт-раствор. Последующее реактивное ионное травление в планаризационном слое усиливает отношение глубины к ширине отпечатанного изображения.

**Импринт-материал.** При стандартном литографическом формировании рисунка методом молекулярной печати (*Molecular Imprint*) в качестве импринт-резиста используют семейство материалов с малой вязкостью, способных к фотополимеризации, называемых MonoMat. Эти материалы охватывают органические мономеры, которые полимеризуются в течение нескольких секунд под действием УФ-излучения недорогих широкополосных источников света. Тогда как другие импринт-методы используют нанесенный на всю пластину центрифугированием импринт-резист, в S-FIL-системах мономерный материал с низкой вязкостью наносят в виде очень малых капель — одно поле за один раз непосредственно перед печатью. Следовательно, как распределение мономера, так и функции печати происходят по схеме «шаг и вспышка» («*step and flash*»). Этот подход «капля по запросу» является ключевым отличием S-FIL, дающим возможность одновременно печатать как компактные (плотно заполненные), так и редко разбросанные фигуры по подложке во время одного импринт-процесса (рис. 7.35). Поэтому капли MonoMat готовятся в нанолитровых объемах; так, одного 10-миллилитрового флакончика импринт-материала хватает для проведения литографии на более чем 4000 пластинах диаметром 200 мм.



Плотное расположение  
фигур размером 1 мкм

Фигуры размером 20 мкм  
с редким расположением

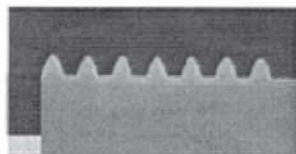
**Рис. 7.35.** Рисунки с разной плотностью размещения элементов, полученные по S-FIL-технологии

Исходное состояние:

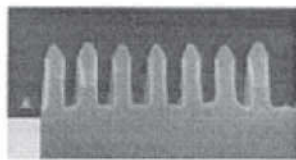
Перенос рисунка  
с использованием  
S-FIL

Шаг 1:

Травление  
галогеном

Шаг 2:

Травление  
кислородом



**Рис. 7.36.** Этапы травления остаточного и планаризационного слоев

**Процесс совмещения и точность.** При молекулярном печатании достигается тонкое совмещение пластины и штампа, так как они находятся на расстоянии менее чем 250 нм и контактируют с импринт-раствором малой вязкости, который ведет себя как смазка, что позволяет тонко регулировать положение пластины и штампа. Как уже отмечалось, совмещение последовательно формируемых слоев осуществляется при использовании обратного сканирующего туннельного микроскопа.

**Процесс травления.** Импринт-литография «печать и вспышка» является техникой переноса бислойного рисунка с использованием содержащего кремний импринт-материала с низкой вязкостью и УФ-полимеризацией, который осаждается на нижележащий органический планаризационный слой.

Как видно из рис. 7.36, галогенное травление используется для того, чтобы удалить остаточный слой, кислородное травление — для травления планаризационного слоя.

**Штампы.** S-FIL-метод для изготовления штампа использует пластины прозрачного для УФ-излучения плавленого



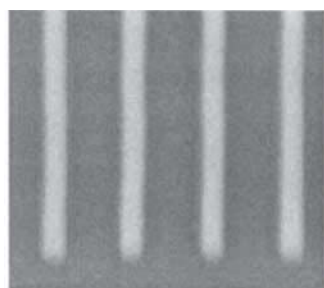
кварца с вытравленным в нем рисунком схемы. Размер штампа составляет ~65 мм × 65 мм.

Во время процесса «печать и вспышка» поверхность штампа из плавленого кварца покрывается разъединяющим (*with a release*) слоем, штамп опускается и мягко формирует рисунок в тонком слое мономера с содержанием кремния, который при воздействии УФ-излучения полимеризуется в твердый материал. Штамп поднимается, оставляя рисунок схемы на поверхности пластины. Остаточный слой полимера между элементами рисунка удаляется в процессе травления, и совершенная реплика рисунка штампа готова к использованию. Только процесс изготовления штампа, обычно выполняемый с помощью электронного луча, ограничивает разрешение, которое в настоящее время составляет менее 20 нм. Исследования показывают, что стоимость штампа будет меньше, чем генерация фотомаски в фотолитографии по нескольким причинам:

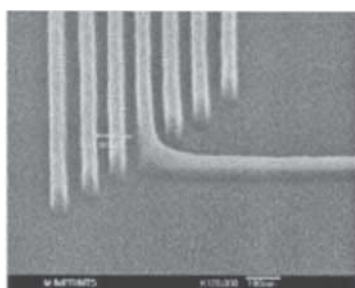
- не требуются затраты времени на формирование данных для коррекции эффекта близости и других эффектов,
- время на формирование рисунка меньше по той же причине,
- формирование рисунка по времени в 4 раза короче из-за меньших размеров поля,
- выход продукции выше по предыдущей причине и др.

**Возможности и достижения.** S-FIL-процесс может копировать рисунки с размерами линий меньше 20 нм. Он не требует дорогостоящих лазерных источников ГУФ и проекционной оптики. S-FIL-процесс точно копирует рисунок штампа и в состоянии копировать очень мелкие структуры, которые невозможно получить обычными методами копирования. Некоторые примеры возможности высокого разрешения показаны ниже. S-FIL-технология нечувствительна к плотности рисунка. Так как импринт-материал точно распределяется по каплям для каждого поля, импринт-литография «печать и вспышка» (*step and flash*) может одновременно копировать как плотно расположенные, так и редко расположенные элементы рисунка на подложке за время одного и того же этапа печатания (рис. 7.37).

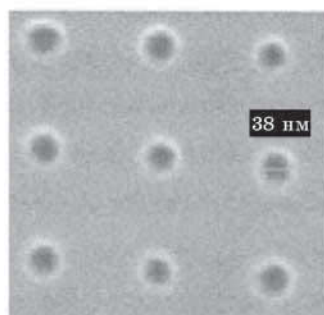
Новые многоярусные (3-х мерные) рельефы можно создавать за один этап изготовления копии при использовании уни-



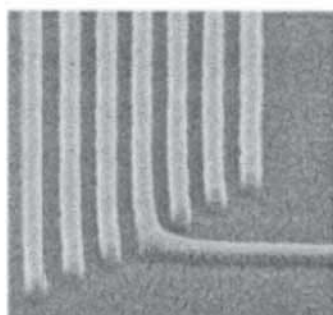
Изолированные линии  
шириной 20 нм



Линии шириной 30 нм  
с плотным расположением



Контакты диаметром  
менее 40 нм



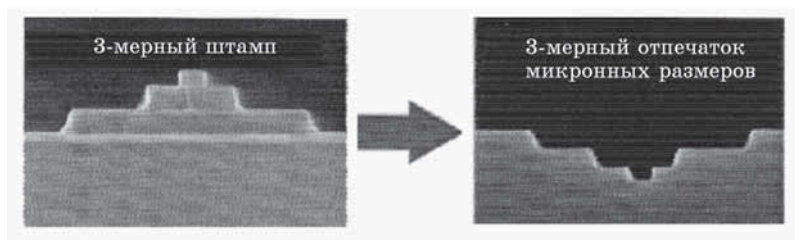
Линии шириной 50 нм  
с плотным расположением

**Рис. 7.37.** Рисунки с разными размерами элементов и плотностью их размещения

кальных штампов (рис. 7.38). Такие штампы могут скопировать структуры повышенной сложности, например, такие как элементы оптической решетки и Т-образные затворы.

Таким образом, импринт-литография, в частности S-FIL, прошла длинный путь развития за очень короткий период времени. Разрешение ограничено способностью формировать изображение рельефа на штампе и уже продемонстрирован отпечаток, имеющий размеры менее 10 нм. Технология является эффективной по стоимости и применение ее будет возрастать в области нанoeлектроники.

**Наноимпринт с использованием молекулярных «чернил».** Одним из наиболее прямолинейных и элегантных методов формирования наноструктур является разновидность им-



**Рис. 7.38.** Объемный штамп и его 3-мерный отпечаток

принт-литографии, разработанная исследовательской группой в Гарварде. Этот метод работает так же, как резиновая печать. Вместо резины используется резиноподобный кремнево-кислородный полимер. На его поверхности «вырезается» узор, а затем эта поверхность покрывается молекулярными «чернилами». После этого рисунок можно отпечатать на металле, полимере, керамике или любой другой поверхности. Мелкомасштабная печать сложнее, но намного дешевле, и ее можно использовать для получения множества копий. Изначально этот метод работал в микронном масштабе, но недавние достижения перенесли эту технологию и в наномир.

### *Достоинства импринт-литографии*

#### *Экономичность:*

- отсутствие дорогостоящей оптики и источников излучения,
- меньшие расходы на первичные рисунки (на изготовление штампов),
- меньшая стоимость всего производства.

#### *Технические вопросы:*

- максимальная гибкость правил конструирования,
- нечувствительность к плотности рисунка,
- не нужна коррекция эффектов близости,
- отсутствует фактор увеличения ошибки за счет маски,
- минимальная неровность края линии,
- доступность передачи позитивного и негативного изображения рисунка шаблона,
- возможность передачи 3-х мерного изображения (в других видах литографии это принципиально невозможно).

## 7.9. Литографически индуцированная самосборка наноструктур

Литографически индуцированная самосборка (ЛИС) — одно из последних достижений в области сборки, которое окажет большое воздействие на развитие нанонауки и нанотехнологии. В этом методе маска используется для запуска и регулирования процессов самосборки периодической надмолекулярной матрицы столбиков, формирующихся из полимерного расплава (полиметилметакрилат), который первоначально образует тонкий плоский слой на подложке (рис. 7.39, *а*). Маска располагается над слоем полимера с небольшим зазором (рис. 7.39, *б*), а столбики полимера в процессе роста поднимаются в зазор, преодолевая действие сил тяжести и поверхностного натяжения (рис. 7.39, *в*). Границы области роста точно соответствуют контуру рельефа поверхности маски.

Физический принцип действия метода до сих пор не выяснен, но он принципиально отличается от процессов самосборки путем разделения фаз или химической модификации по-

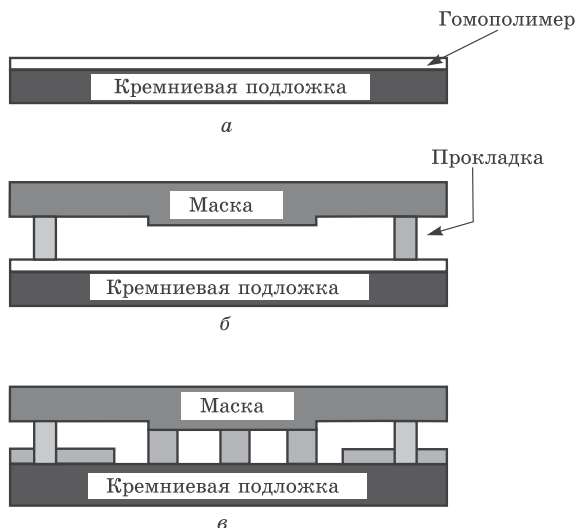
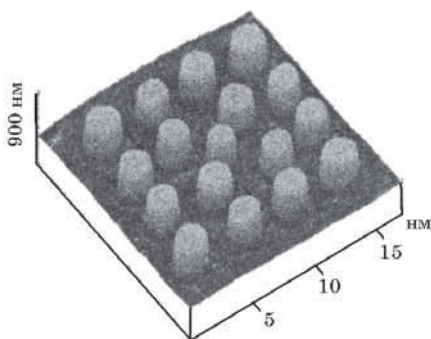


Рис. 7.39. Схема литографически-индуцированной самосборки



**Рис. 7.40.** АСМ-изображение квадратной матрицы полимерных столбиков полиметилметакрилата, полученных методом ЛИС

верхности. Предполагается, что процесс ЛИС вызывается электростатическими силами и электрогидродинамической неустойчивостью.

Метод ЛИС открывает новые, перспективные направления в фундаментальных и прикладных исследованиях наноструктур. Научное объяснение принципа его работы требует междисциплинарных усилий. В технологическом аспекте метод позволяет решить две проблемы:

- управление ориентацией и положением получаемых самосборкой полимерных структур;
- получение при самосборке более мелких деталей, чем детали рельефа поверхности маски (рис. 7.40).

Более того, процесс ЛИС может быть применен, в принципе, и к другим полимерам, а также к другим классам твердых веществ (в частности, к полупроводникам, металлам и биологическим материалам). Периодические матрицы, получаемые этим методом, уже нашли много применений, в том числе в запоминающих устройствах, при создании фотонных и биологических материалов.

И наконец, этот метод дает уникальную возможность изготавливать из полимеров непосредственно по образцу электронные и оптоэлектронные устройства без применения дорогостоящих фотолитографических процессов.

# Заключение

В настоящее время в области нанотехнологии проводятся широкие исследования — от синтеза наноструктур в коллоидах до создания эпитаксиальных «квантовых точек» при послойном выращивании кристаллов. Разрабатываются методы получения фуллеренов, углеродных нанотрубок и других одномерных и многомерных наноструктур. Несмотря на все эти достижения в области создания изолированных наноструктур, изучение направленной самосборки этих структур в более сложные и объемные объекты еще только начинается.

В идеальном варианте (при использовании принципов самоорганизации вещества и «самосборки») такие структуры должны создаваться «снизу вверх» в отличие от практикуемого в настоящее время в микроэлектронике подхода к ультраминиатюризации «сверху вниз» (т. е. когда мелкие объекты создаются из крупных путем уменьшения размеров по законам скейлинга). Но для создания функциональных ансамблей из изолированных наноструктур необходимо знать, каким образом эти структуры могут соединяться друг с другом, т. е. понимать закономерности их объединения. До сих пор принципы взаимодействия и объединения таких структур, определяющие физико-химические свойства создаваемых материалов, нам неизвестны; это сдерживает исследования в области синтеза и применения наноструктурных систем и не позволяет выработать стратегию получения новых функциональных характеристик. Только после того, как ученые будут обладать этим знанием, а следовательно начнутся моделировать (прогнозировать) свойства получаемых объектов, можно будет добиться большого прогресса в конструировании, изготовлении и сборке наноструктур (это знаменовало бы революцию в науке и технике).

Нанотехнология должна принципиально изменить методы изготовления материалов и устройств. Возможность синтезировать наномасштабные элементы с точно регулируемы-

ми размерами и составом, а затем собирать такие элементы в более крупные структуры, обладающие уникальными свойствами и функциями, приведет к революционным изменениям во многих отраслях материаловедения и промышленности. Использование наноструктур позволит получать более легкие и прочные материалы с программируемыми характеристиками, снизить стоимость эксплуатации устройств благодаря повышению их качества, создать принципиально новые устройства, основанные на новых принципах и «архитектурах». В области электроники на основе нанотехнологий можно ожидать изготовление новых типов чипов (кристаллов с электронными схемами) с более высоким уровнем сложности и функциональных характеристик, сверхмощных по вычислительным возможностям и сверхминиатюрных по размерам компьютеров и в то же время очень экономных по потреблению энергии.

По многим прогнозам именно развитие нанотехнологий определит облик XXI века, подобно тому, как открытие атомной энергии, изобретение транзистора и лазера определили облик XX века. Нанотехнологии призваны решить следующие основные задачи современной полупроводниковой электроники: повышение производительности вычислительных систем и, в перспективе, создание квантового компьютера; увеличение пропускной способности каналов связи; увеличение информационной емкости и качества систем отображения информации с одновременным снижением энергозатрат; расширение возможностей сенсорных и энергосберегающих устройств; увеличение доли использования электронных и оптоэлектронных компонентов в биологических, медицинских, химических, машиностроительных и других технологиях.

В будущем нанотехнология должна внедриться практически во все производства. Бывший руководитель отдела исследований известнейшей в мире фирмы IBM Джон Армстронг в 1991 году писал: «Я уверен, что в грядущем столетии основную роль будут играть нанонаука и нанотехнология, причем вызванные этим революционные преобразования будут сравнимы по масштабам с революцией в науке и технике, которая произошла в начале 1970-х годов при переходе к микроэлектронным устройствам». К этому добавим, что развитие нано-

технологии возможно окажет даже более сильное влияние на жизнь общества, чем использование микроэлектроники и интегральных схем, поскольку нанотехнология затрагивает значительно большее число отраслей промышленности и направлений в науке, чем электроника (см. рисунок).

Можно с уверенностью сказать, что в этом столетии нанотехнология станет стратегическим направлением развития науки и техники, что потребует фундаментальной перестройки существующих технологий производства промышленных изделий, лекарственных препаратов, систем вооружений и т. д.

### Примеры практического применения нанотехнологий



### Прогноз экономических и социальных последствий внедрения нанотехнологий



# Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии: Пер. с англ. — М.: Техносфера, 2004.
2. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М.: Техносфера, 2004.
3. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике. — М.: Техносфера, 2005.
4. Дж. Уайтсайдс и др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Пер. с англ. — М.: Мир, 2002.
5. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. Отв. редактор А. Л. Асеев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
6. Nanostructures: Physics and Technology / 10th International Symposium: Proceedings. — St. Petersburg, Russia, 2002.
7. Неволин В. К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Учебное пособие. — М.: МГИЭТ (ТУ), 1996.
8. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Пер. с японск. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.
9. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: Простое объяснение очередной гениальной идеи / Пер. с англ. — М.: Издательский дом «Вильямс», 2004.
10. Алфёров Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физика и техника полупроводников, 1998. Т. 32, № 1. С. 3–18.
11. Шука А. А., Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии: Учебное пособие. — М.: МФТИ, 2006.
12. Шука А. А. Основы интегральной электроники: Учебное пособие / Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет). — М., 1993.
13. Бузанёва Е. В. Микроструктуры интегральной электроники. — М.: Радио и связь, 1990.
14. У. Уиссмен и др. Арсенид галлия в микроэлектронике. Пер. с англ. — М.: Мир, 1988.
15. Моро У. Микролитография: В 2-х т. — М.: Мир, 1990. Т. 1.

16. Макарова Т. Л., Захарова И. Б. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. — СПб.: Наука, 2001. (Серия учебных пособий «Новые разделы физики полупроводников»).
17. Никишин В. И., Лускинович П. Н. Нанотехнология и нанoeлектроника // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1991. № 3. С. 4–13.
18. Адамчук В. К., Ермаков А. В., Федосеенко С. И. Сканирующий туннельный и силовой микроскопы для сверхплотной записи и считывания информации. Возможности практической реализации накопителей информации большой емкости // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1991. № 3. С. 14–25.
19. Неволин В. К. Управляемый массоперенос с нанометровым разрешением // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1991. № 3. С. 30–32.
20. Васильев С. И., Савинов С. В., Яминский И. В. Зондирующие эмиттеры для сканирующей туннельной микроскопии // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1991. № 3. С. 36–39.
21. Ерофеев А. А., Бойцов С. В., Поплевкин Т. А. Пьезоэлектрические микроманипуляторы для сканирующего туннельного микроскопа // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1991. № 3. С. 54–57.
22. Неволин В. К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1993. № 10. С. 8–11.
23. Неволин В. К. Туннельно-зондовая нанотехнология в газах и жидкостях // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1993. № 10. С. 11–15.
24. Гринько В. В., Неволин В. К. Локальная модификация металлических пленок // Электронная промышленность. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1993. № 10. С. 21–23.
25. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2000. — Т. 69, № 1. С. 41–59.
26. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников. Том 1. / Пер. с англ. Под ред. Э. П. Домашевской — Воронеж: Изд-во «Водолей», 2004.
27. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокomпозиты // Успехи химии, 2000. Т. 69, № 1. С. 60–89.
28. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2000. Т. 69, № 1. С. 41–59.
29. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии, 2000. Т. 69, № 11. С. 995–1009.

30. Ролдугин В. И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии, 2000. Т. 69, № 10. С. 899–923.
31. Лучинин В. В., Дунаев А. Н. и др. Атомно-молекулярная технология и диагностика: Учебное пособие — СПб.: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 1998.
32. Осипьян Ю. А., Кведер В. В. Фуллерены — новые вещества для современной техники // Материаловедение, 1997. № 1, 2. С. 3–6.
33. Корняков Н. В., Левин В. Л., Макаров Е. Б., Мордвинцев В. М. Сканирующий туннельный микроскоп в микролитографии // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника, 1991. Вып. 1 (140). С. 3–7.
34. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2005.
35. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006. (Синергетика: от прошлого к будущему.)
36. Нанотехнологии в электронике. Под редакцией Ю. А. Чаплыгина. — М.: Техносфера, 2005.
37. Craston Derek H., Lin Charles W., Bard Allen J. High Resolution Deposition of Nafion Films with the Scanning Tunneling Microscope / Journal of the Electrochemical Society, Vol. 135, № 3. 1988. P. 785–786.
38. Орликовский А. А. Суб-100 нм кремниевая микроэлектроника: перспективы и проблемы / Нанофизика и наноэлектроника, Материалы X Симпозиума, 13–17 марта 2006 г. — Нижний Новгород, т. 1, с. 51–54.
39. Renick D. J., Sreenivasan S. V., Wilson C. G. Step and Flash Imprint Lithography — Materials Today. February 2005.
40. Manchini D. P., S-FIL<sup>TM</sup> for Sub-80 nm Contact Hole Patterning, Microlithography World. Volume 11, № 4. November 2003.
41. Internet-sites: <http://www.nanonex.com>  
<http://www.nilt.com>  
<http://www.nanoimprint.com>

# Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Предмет изучения</b> .....	<b>11</b>
1.1. Понятие о нанотехнологии .....	13
1.2. Классификация нанообъектов .....	13
1.3. Размерные эффекты и свойства нанообъектов .....	14
1.4. Определение наночастицы .....	16
1.5. Характерные особенности нанообъектов .....	19
1.5.1. Кристаллическая решетка и магические числа ...	19
1.5.2. Геометрическая структура .....	20
1.5.3. Химическая активность и пассивация наночастиц ...	20
1.5.4. Электронная структура .....	21
1.5.5. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц .....	22
1.5.6. Размерные эффекты и особенности наноструктур ...	23
1.5.7. Размерность объекта и электроны проводимости ..	26
1.5.8. Ферми-газ и плотность состояний .....	27
1.5.9. Свойства, зависящие от плотности состояний .....	30
1.6. Что сулит нам развитие нанотехнологии? .....	31
<b>2. Функциональные и конструкционные наноматериалы неорганической и органической природы</b> .....	<b>46</b>
2.1. Углеродные наноструктуры .....	46
2.1.1. Фуллерены — новые перспективные материалы широкого применения в нанoeлектронике .....	46
2.1.1.1. Методы получения и разделения фуллеренов .....	49
2.1.1.2. Применение фуллеренов .....	50
2.1.2. Углеродные нанотрубки .....	57
2.1.2.1. Общие сведения .....	57
2.1.2.2. Методы получения нанотрубок .....	61
2.1.2.3. Электрические свойства .....	69
2.1.2.4. Механические свойства .....	72
2.1.2.5. Применение углеродных нанотрубок .....	74

2.2. Ленгмюровские молекулярные пленки .....	83
2.2.1. Общие сведения .....	83
2.2.2. Перенос монослоев на твердые тела. Наращивание мультислоев .....	86
2.2.3. Вещества, используемые для нанесения мультислоев .....	92
2.2.4. Некоторые свойства ленгмюровских пленок .....	93
<b>3. Гетерогенные процессы формирования наноструктур и наноматериалов .....</b>	<b>95</b>
3.1. Методы получения наночастиц из паровой фазы .....	95
3.2. Получение наночастиц в жидких средах .....	99
3.2.1. Поверхностно активные вещества .....	99
3.2.2. Методы восстановления и разложения в растворах .....	104
3.2.3. Восстановление в микроэмульсиях .....	109
3.2.4. Образование твердых частиц в микроэмульсиях ..	110
3.3. Получение упорядоченных структур наночастиц .....	113
3.3.1. Самособранные монослои и мультислои. ....	113
3.3.2. Упорядоченные решетки наночастиц в коллоидных суспензиях .....	117
3.3.3. Самоорганизованные коллоидные структуры ....	120
3.4. Получение гибридных полимер-неорганических нанокомпозигов .....	125
3.4.1. Получение гибридных нанокомпозигов золь-гель методом .....	126
3.4.2. Получение наногибридных материалов мультиметаллического типа золь-гель методом ..	128
3.4.3. Интеркаляция полимеров в пористые и слоистые наноструктуры .....	129
3.4.4. Металлополимерные пленки Ленгмюра– Блоджетт — самоорганизованные гибридные нанокомпозигов .....	134
3.4.5. Электропроводящие свойства гибридных нанокомпозигов .....	136
3.4.6. Оптические и полупроводниковые свойства гибридных нанокомпозигов .....	138
3.4.7. Основные области применения гибридных нанокомпозигов .....	139
3.5. Наноструктурированные материалы .....	140
3.5.1. Разупорядоченные твердотельные наноструктуры. .	140

3.5.2. Методы наноструктурирования с использованием компактирования .....	143
3.5.3. Другие методы наноструктурирования .....	150
3.5.4. Осаждение наноструктурированных слоев на подложку .....	152
3.5.5. Причины разрушения и упрочнение поликристаллических материалов .....	155
3.5.6. Проблемы обработки наноматериалов .....	157
3.5.7. Влияние наноструктурирования объемного материала на магнитные свойства .....	158
3.5.8. Наноструктурированные многослойные материалы .....	165
<b>4. Методы получения упорядоченных наноструктур .....</b>	<b>171</b>
4.1. Эпитаксия металлоорганических соединений из газовой фазы .....	172
4.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия .....	176
4.3. Самоорганизация при эпитаксиальном росте .....	187
4.4. МЛЭ и реализация идей сверхрешетки для устройств наноэлектроники .....	191
4.5. Возможности методов МЛЭ и ГФЭ МОС в наноэлектронике .....	197
4.6. Создание упорядоченных квантовых наноструктур .....	213
4.6.1. Концепция «сверху-вниз» .....	213
4.6.2. Получение квантовых точек самосборкой атомов (концепция «снизу-вверх») .....	215
4.6.3. Происхождение и величина напряжения решетки с рассогласованными параметрами .....	217
4.6.4. Механизмы аккомодации и ослабления напряжения .....	218
4.6.5. Получение квантовых точек Ge самосборкой атомов («германиевая пирамида») .....	222
4.7. Формирование квантовых точек и проволок при ионном синтезе .....	227
4.7.1. Ионный синтез квантовых $\text{CoSi}_2$ проволок .....	228
4.7.2. Самоорганизованные квантовые точки $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ , полученные методом ионного синтеза .....	231
4.8. Примеры приборов на квантовых точках .....	236
4.9. Сборка наноструктур под влиянием механического напряжения .....	244

4.10. Автоматическая сборка наноструктур . . . . .	245
4.11. Управляемая ДНК-сборка наноструктур . . . . .	246
<b>5. Искусственное наноформообразование . . . . .</b>	<b>248</b>
5.1. Напряженные полупроводниковые гетероструктуры и изготовление из них нанотрубок . . . . .	248
5.1.1. Метод изготовления нанотрубок сворачиванием полупроводниковых гетерослоев . . . . .	250
5.1.2. Формирование полупроводниковых и металлических нановолокон и спиралей . . . . .	254
5.1.3. Периодические квантовые твердотельные наноструктуры, сверхрешетки из квантовых точек . . . . .	257
5.1.4. Свойства микро- и наноболочек . . . . .	260
5.2. Репликация наноструктур «формированием» полимеров . . . . .	261
<b>6. Методы зондовой нанотехнологии . . . . .</b>	<b>263</b>
6.1. Технологическое оборудование для исследования поверхности твердых тел и создания наноструктур . . . .	263
6.1.1. Общие принципы работы сканирующих зондовых микроскопов . . . . .	264
6.1.2. Нанотехнологический комплекс . . . . .	267
6.1.3. Сканирующий туннельный микроскоп . . . . .	278
6.1.4. Атомно-силовой микроскоп . . . . .	284
6.1.5. Другие сканирующие микроскопы . . . . .	294
6.2. Методы создания наноструктур с помощью сканирующих зондовых микроскопов . . . . .	303
6.2.1. Физические эффекты, используемые в туннельно-зондовой нанотехнологии . . . . .	303
6.2.2. Методы зондовой нанотехнологии . . . . .	306
6.3. Методы записи информации . . . . .	309
6.3.1. Методы записи, основанные на изменении геометрического рельефа поверхности . . . . .	310
6.3.1.1. Прямая модификация рельефа поверхности (механический метод) . . . . .	310
6.3.1.2. Электронно-стимулированное осаждение или травление . . . . .	311
6.3.1.3. Массоперенос с помощью острия . . . . .	312
6.3.1.4. Термополевой способ записи . . . . .	316
6.3.1.5. Атомная сборка . . . . .	317
6.3.1.6. Квантовый «загон» . . . . .	322

6.3.2. Методы записи, основанные на изменении магнитной структуры поверхности . . . . .	323
6.3.3. Оценка методов записи и считывания информации с использованием сканирующего туннельного микроскопа . . . . .	324
6.3.4. Наностёкла — новая запоминающая среда . . . . .	327
6.4. Электрохимический массоперенос . . . . .	328
<b>7. Пучковые и другие методы нанолитографии. . . . .</b>	<b>333</b>
7.1. Общие сведения . . . . .	333
7.2. Рентгеновская литография . . . . .	338
7.3. Электронная литография . . . . .	352
7.4. Ионная литография . . . . .	373
7.5. Возможности пучковых методов литографии . . . . .	374
7.6. Зондовые методы нанолитографии (СЗМ-литография) . . . . .	382
7.6.1. Силовая СЗМ-литография . . . . .	383
7.6.2. Токовая СЗМ-литография . . . . .	384
7.6.3. Прямое нанесение рисунка с помощью СТМ (автоэмиссионный метод). . . . .	386
7.6.4. Формирование рисунка в слое металла, полученного разложением металлоорганического соединения . . . . .	387
7.6.5. Литография с использованием резиста . . . . .	388
7.6.6. Совместное использование лазера и СТМ в нанолитографии. . . . .	389
7.6.7. Ленгмюровские пленки — перспективный резистивный материал для нанолитографии . . . . .	390
7.6.8. Термомеханическая нанолитография . . . . .	391
7.6.9. Перьевая нанолитография . . . . .	393
7.6.10. Локальное анодное окисление зондом АСМ как метод нанолитографии . . . . .	394
7.7. Литография наносферами . . . . .	404
7.8. Нанопечатная литография . . . . .	405
7.9. Литографически индуцированная самосборка наноструктур . . . . .	419
<b>Заключение. . . . .</b>	<b>421</b>
<b>Литература . . . . .</b>	<b>424</b>



*Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"*

*Учебное электронное издание*

Серия: «Нанотехнологии»

**Старостин Виктор Васильевич**

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

### **Учебное пособие**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор *Б. И. Копылов*

Художник *С. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *В. А. Носенко*

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 125×200 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: [info@pilotLZ.ru](mailto:info@pilotLZ.ru), <http://www.pilotLZ.ru>



**Старостин Виктор Васильевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры «Интегральная электроника» Московского института радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА). После окончания в 1960 г. Московского энергетического института работал в НИИ микроприборов (г. Зеленоград), а с 1970 г. и по настоящее время занимается педагогической и научной работой в МИРЭА. Подготовил и прочитал курсы лекций «Физические основы микроэлектроники», «Физика полупроводников», «Материалы электронной техники», «Функциональная электроника», «Технология полупроводниковых приборов и интегральных схем» и др.

Научная работа В. В. Старостина связана с получением, исследованием и применением тонких слоев сегнетоэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. В последние годы научные интересы связаны с нанотехнологиями и применением их в электронике. Имеет 65 научных и методических работ.