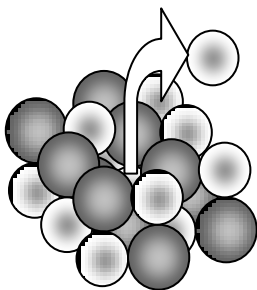


С.И. Рембеза Е.С. Рембеза

Н.Н. Кошелева

**НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ
ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

Учебное пособие



Воронеж 2015

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
технический университет»

С.И. Рембеза Е.С. Рембеза
Н.Н. Кошелева

НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2015

УДК 538.9

Рембеза С.И. Низкоразмерные структуры для микро- и нанoeлектроники: учеб. пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (6,2 Мб) / С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Н.Н. Кошелева. - Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2015. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) : цв. – Систем. требования : ПК 500 и выше ; 256 Мб ОЗУ ; Windows XP ; SVGA с разрешением 1024x768 ; MS Word 2007 или более поздняя версия ; CD-ROM дисковод ; мышью – Загл. с экрана.

В учебном пособии рассмотрены основные физические свойства систем с пониженной размерностью: полупроводниковых структур с двумерным электронным газом, квантовых нитей и квантовых точек. Описаны основные технологические методы получения квантово-размерных структур и даны примеры практического использования таких структур в нанoeлектронике.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлениям 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника» (программа магистерской подготовки «Приборы и устройства в микро- и нанoeлектронике»), 16.04.01 «Техническая физика» (программа магистерской подготовки «Физика и техника полупроводников»), дисциплинам «Физика низкоразмерных структур в микро- и нанoeлектронике», «Диагностика наноматериалов и наноструктур».

Табл. 1. Ил. 33. Библиогр.: 10 назв.

Рецензенты: кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е.Н. Бормонтов);
д-р техн. наук, проф. А.В. Строгонов

© Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Кошелева Н.Н., 2015

© Оформление. ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2015

ВВЕДЕНИЕ

Микроэлектроника как научно-техническое направление возникла в середине XX века и к настоящему времени оказала исключительно большое воздействие на все отрасли науки и техники, освоение космоса, информационные технологии, качество жизни и прогресс всего человечества. В результате непрерывного уменьшения размеров изделий микроэлектроники и их элементов были изготовлены транзисторы величиной в несколько десятых долей микрона с длиной канала МДП-транзистора до 0,1 мкм и даже менее.

Оказалось, что линейные размеры 0,1 – 0,05 мкм или 100 – 5 нм (в зависимости от вида вещества) представляют собой фундаментальный физический барьер, за которым проявляются другие законы физики твердого тела и все свойства вещества резко меняются. Например, наблюдаются явления, обусловленные квантовой (волновой) природой электрона. Таким образом, микроэлектроника переходит в область нанозлектроники, которая оперирует электронными приборами, имеющими нанометровые ($\sim 10^{-9}$ м) размеры элементов. В основе работы таких приборов лежат квантовые эффекты.

В первой главе учебного пособия описаны структура и физические свойства точечных, линейных и двумерных нанобъектов. Во второй главе рассмотрены элементы низкоразмерных структур: свободная поверхность и межфазные границы, сверхрешетки, модуляционно-легированные структуры.

В третьей главе рассмотрены методы формирования нанозлектронных структур: традиционные методы осаждения пленок, химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия, атомная инженерия, локальное окисление металлов и полупроводников, нанолитография, электронно-лучевая литография, нанопечать.

В четвертой главе представлены саморегулирующиеся процессы, самоорганизация в объемных материалах, нанокри-

сталлиты в неорганических материалах, самоорганизация при эпитаксии, формирование наноструктурированных материалов.

В пятой главе рассмотрены методы контроля и исследований нанoeлектронных структур: методы, основанные на использовании сканирующих зондов, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), электронная оже-спектроскопия.

В шестой главе идет рассмотрение электрофизических свойств нанoeлектронных структур (квантовые колодцы, дельта-легированные структуры, структуры с квантовым ограничением за счет внешнего электрического поля, структуры металл/диэлектрик/полупроводник, структуры с расщепленным затвором).

В седьмой главе изучены методы изготовления и структура 3D-нанокomпозитов.

В восьмой главе рассмотрены физические свойства 3D-нанокomпозитов и приборы на их основе, определены механизмы газовой чувствительности полупроводниковых слоев диоксида олова, влияние размера зерна в поликристаллических пленках диоксида олова на механизм газовой чувствительности, газовая чувствительность пленок-композитов на основе диоксида олова.

1. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЧЕЧНЫХ, ЛИНЕЙНЫХ И ДВУМЕРНЫХ НАНООБЪЕКТОВ

XX век начался с создания и осмысления нового раздела физики – квантовой механики, а закончился реальным воплощением основных положений квантовой механики в приборных квантово-размерных структурах и их широким практическим использованием.

Одним из фундаментальных понятий квантовой механики является волна де Бройля. Волна де Бройля отражает дуализм (двойственность) поведения квантовых объектов, проявляющих одновременно волновые и корпускулярные свойства. Де Бройль предположил, что движение любой частицы, обладающей импульсом $\vec{p} = m\vec{v}$, можно характеризовать длиной волны.

$$\lambda_D = \frac{2\pi}{\vec{k}} = \frac{2\pi\hbar}{\vec{p}} = \frac{h}{m\vec{v}} \rightarrow \frac{h}{m^* \vec{v}}$$

Например, для свободного электрона, движущегося с тепловой скоростью, соответствующей комнатной температуре ($U \sim 5 \cdot 10^7$ см/с) длина волны де Бройля равна $\sim 1,4$ нм (т.е. 14 \AA). В то же время в GaAs ($m^* = 0,07 m_e$), $\lambda \sim 20$ нм, а в InSb ($m^* = 0,013 m_e$), $\lambda \sim 100$ нм.

Если объект хотя бы по одной из осей координат имеет размеры, сравнимые с длиной волны де Бройля электрона, то в таком объекте электрон будет проявлять себя как квантовая частица. Например, в квантовой яме энергия электрона будет иметь дискретные значения и переход из одного энергетического состояния в другое потребует определенной энергии. Это явление называется квантовым ограничением. Физические свойства квантовых объектов отличаются от свойств тех же частиц в микроскопических масштабах.

Современная технология позволяет изготавливать

объекты (слои, линии, точки) размерами несколько нанометров, в которых электроны проявляют квантовые свойства. Для объектов с макроскопическими размерами наличие волны де Бройля не учитывается из-за её малости.

1.1. Фундаментальные явления

В наноразмерных структурах поведение подвижных носителей заряда (электронов и дырок) определяют три группы фундаментальных явлений: квантовое ограничение, баллистический транспорт и туннелирование. Все эти эффекты по своему происхождению представляют собой типичные проявления квантово-механической природы электрона.

Квантовое ограничение возникает, когда свободное движение волны де Бройля электронов в одном из направлений оказывается ограниченным потенциальными барьерами, образующими наноструктуру, в которой эти электроны находятся. Оно изменяет спектр разрешенных энергетических состояний и влияет на перенос носителей заряда через наноструктуры. Транспорт носителей заряда может, в принципе, осуществляться как параллельно, так и перпендикулярно потенциальным барьерам. При этом будет проявляться волновая природа электрона. В случае движения носителей вдоль потенциальных барьеров доминирующими эффектами оказываются баллистический транспорт и квантовая интерференция. Прохождение же носителей заряда через потенциальные барьеры имеет место исключительно посредством их туннелирования, что и обеспечивает перенос носителей из одной области нанoeлектронного прибора в другую. В данном разделе рассмотрены физическая природа и основные закономерности проявления перечисленных фундаментальных явлений.

1.2. Квантовое ограничение

По законам квантовой механики состояние микрочастицы описывает волновая функция ψ , определить которую можно из уравнения Шредингера.

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0. \quad (1.1)$$

Уравнение Шредингера для стационарных состояний (1.1) позволяет найти волновую функцию и определить вероятность нахождения частицы в различных точках пространства. В это уравнение входит в качестве параметра полная энергия частицы E . В теории дифференциальных уравнений доказывается, что уравнение имеет решение не при любых значениях параметра (E), а лишь при некоторых избранных значениях (собственные значения). Решения, соответствующие собственным значениям E , называются собственными функциями.

Найдем собственные значения энергии и соответствующие им собственные функции для частицы, находящийся в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме. Предположим, что частица может двигаться только вдоль оси x . Пусть движение ограничено непроницаемыми для частицы стенками: $x=0$ и $x=l$. Потенциальная энергия U (рис. 1.1 а) в этом случае равна нулю при $0 \leq x \leq l$ и обращается в бесконечность при $x < 0$ и $x > l$.

Запишем для этого случая уравнение Шредингера. Поскольку волновая функция зависит только от координаты x , уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0. \quad (1.2)$$

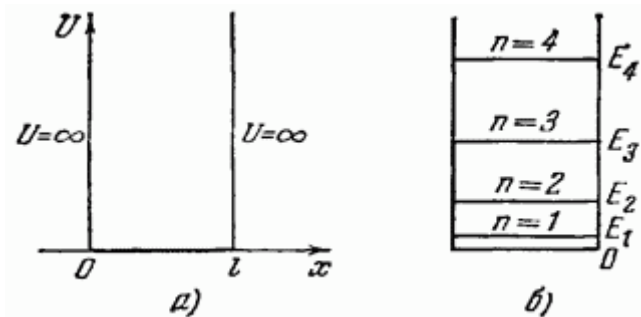


Рис. 1.1. Потенциальная яма (а) и спектр энергии в ней (б)

Учитывая нулевую вероятность нахождения частицы вне ямы с бесконечно высоким потенциальным барьером, получим граничные условия $\psi(0) = \psi(l) = 0$.

В области $0 \leq x \leq l$ уравнение (1.2) имеет вид

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0. \quad (1.3)$$

Решением этого уравнения имеет вид

$$\psi(x) = a \sin(kx + \alpha), \quad (1.4)$$

где $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$.

Учитывая граничные условия, получаем $\psi(0) = a \sin \alpha = 0$,

$$\psi(l) = a \sin(kl) = 0.$$

Граничные условия будут выполнены при $\alpha = 0$ и $kl = \pm n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) ($n = 0$ отпадает, поскольку при этом получается $\psi \equiv 0$ – частица нигде не находится).

Собственные значения энергии частицы (рис. 1.1 б):

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m l^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (1.5)$$

Спектр энергии дискретный. Схема энергетических уровней изображена на рис. 1.2.

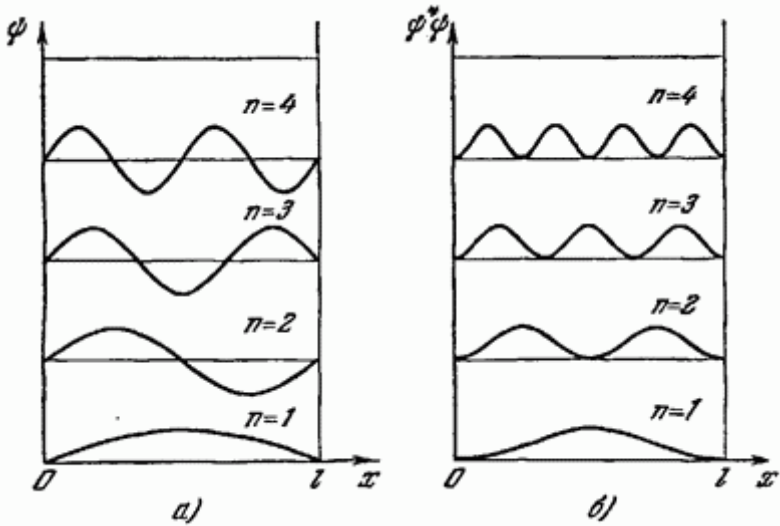


Рис. 1.2. Потенциальная яма и волновые функции электронов в ней

Целое число n является квантовым числом, обозначающим квантовое состояние. Таким образом, электрон, помещенный в ограниченную область пространства, может занимать только дискретные энергетические уровни. Самое низкое состояние имеет энергию

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}, \quad (1.6)$$

которая всегда больше нуля. Ненулевая минимальная энергия отличает квантово-механическую систему от классической, для которой энергия частицы, находящейся на дне потенциальной ямы, тождественно равна нулю. Кроме того, разрешенные значения энергии для электрона оказываются квантованными и пропорциональны n .

Ограничение движения электронов (дырок) в низкоразмерной структуре, приводящее (вследствие их квантово-волновой природы) к ненулевому минимальному значению их энергии и к дискретности энергий разрешенных состояний, называют **квантовым ограничением**. В твердых телах квантовое ограничение может быть реализовано в трех пространственных направлениях. Количество направлений, в которых эффект квантового ограничения отсутствует, используется в качестве критерия для классификации элементарных низкоразмерных структур по трем группам: квантовые пленки, квантовые шнуры (нити) и квантовые точки. Схематически они показаны на рис. 1.3.

Квантовые пленки представляют собой двумерные (2D) структуры, в которых квантовое ограничение действует только в одном направлении — перпендикулярно пленке (направление z на рис. 1.3). Носители заряда в таких структурах могут свободно перемещаться в плоскости xy . Их энергия складывается из квантованных значений, определяемых эффектом квантового ограничения в направлении z (в соответствии с толщиной пленки l_z), и непрерывных составляющих в направлениях x и y :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}. \quad (1.7)$$

В k -пространстве энергетическая диаграмма квантовой пленки представляет собой семейство параболических зон, которые, перекрываясь, образуют подзоны. Электрон с такой

энергией неподвижен в плоскости пленки. Зависимость плотности электронных состояний от энергии в квантовой пленке имеет ступенчатый вид (вместо непрерывной параболической зависимости в трехмерных структурах).

Электроны в квантовых пленках обычно называют **двумерным электронным газом (2DEG)**.

Квантовые шнуры (нити) - это одномерные (1D) структуры. В отличие от квантовых пленок они имеют не один, а два нанометровых размера, в направлении которых и действует эффект квантового ограничения. Носители заряда могут свободно двигаться только в одном направлении - вдоль оси шнура. Таким образом, вклад в энергию носителя заряда дают кинетическая составляющая вдоль одного направления и квантованные значения в двух других направлениях:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_1^2}{2m l_y^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_2^2}{2m l_z^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}, n_1 = 1, 2, \dots; n_2 = 1, 2, \dots \quad (1.8)$$

Квантовые точки - это нуль-мерные (0D) структуры, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трех направлениях.

Из-за сходства энергетических характеристик атомов и квантовых точек последние иногда называют «искусственными атомами». Квантовые точки состоят из сравнительно небольшого количества атомов. В этом отношении к ним близки атомные кластеры и нанокристаллиты (кристаллиты нанометровых размеров), где также имеет место эффект квантового ограничения.

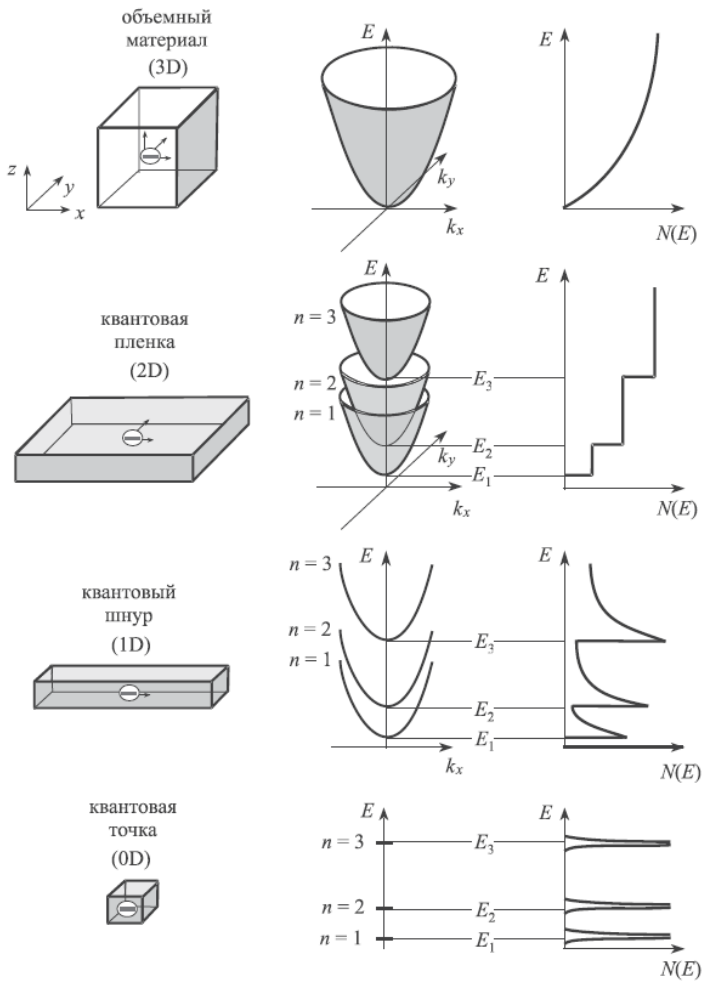


Рис. 1.3. Энергетические диаграммы элементарных низкоразмерных структур и плотности состояний $N(E)$ в сравнении с трехмерной структурой

Рассмотренные элементарные низкоразмерные структуры в определенном смысле являются

идеализированными объектами. Очевидно, что низко-размерные структуры, представляющие практический интерес, должны располагаться на какой-либо подложке и иметь контакт с другими структурами и функциональными элементами. Более того, приборные применения требуют комбинации нескольких элементарных структур. Но, несмотря на появление в сложных комбинированных структурах новых квантово-механических эффектов, определяющую роль в них продолжает играть квантовое ограничение.

Для изготовления низкоразмерных структур используют два принципиальных подхода, которые можно охарактеризовать как «геометрический» и «электронный». Геометрический подход предполагает использование технологий, обеспечивающих формирование объектов с нанометровыми размерами. Для этого используются специальные нанотехнологические приемы, которые будут рассмотрены далее. Электронный подход основан на возможности управления размерами областей с определенным типом и концентрацией носителей заряда в полупроводниках посредством электрического поля. При этом используются как традиционные структуры металл/диэлектрик/полупроводник и металл/полупроводник, так и полупроводниковые гетероструктуры.

1.3. Баллистический транспорт носителей заряда

При транспорте носителей заряда в твердых телах происходит их рассеяния из одной области кристалла в другую. Рассеяние может происходить упруго и не упруго. Источником упругого рассеяния являются статические дефекты – примесные атомы, дислокации, границы кристаллических зерен.

Источником неупругого рассеяния являются колебания кристаллической решетки.

Среднее расстояние, которое электрон проходит между двумя последовательными актами рассеяния, называют средней длиной свободного пробега.

В макроскопических системах средняя длина свободного пробега электронов всегда намного меньше размера этих систем. В наноструктурах условия для транспорта носителей заряда существенно отличаются от таковых в макросистемах. В структурах с размером d меньше длины свободного пробега L_p : $d < L_p = \tau_p V_t$, τ_p – время релаксации по импульсу, V_t – дрейфовая скорость электронов, перенос носителей заряда происходит без их рассеяния. Такой перенос называют баллистическим транспортом.

1.4. Туннелирование носителей заряда

Термин *туннелирование* означает перенос частицы через область, ограниченную потенциальным барьером, высота которого больше полной энергии данной частицы ($E < U_0$) (или проникновение в эту область) (рис. 1.4).

По классическим представлениям, если энергия частицы больше высоты барьера ($E > U_0$), частица проходит над барьером. Если $E < U_0$, то частица отражается от барьера.

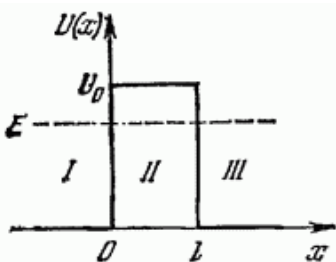


Рис. 1.4. Прохождение частицы с энергией E через потенциальный барьер U_0

В квантовой механике поведение частиц, которым, как

известно, присущ квантово-волновой дуализм, выглядит иначе.

Рассмотрим случай $E < U_0$, уравнение Шредингера будет иметь вид для областей I и III

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0,$$

для области II

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)\psi = 0.$$

Если энергия квантовой частицы больше высоты ступенчатого барьера ($E > U_0$), то в области перед потенциальным барьером, где $U(x) = 0$, решение уравнения Шредингера для частицы с импульсом $k_1 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$ имеет вид суперпозиции двух волн:

$$\psi = A' \exp(ik_1x) + B \exp(-ik_1x), \quad (1.9)$$

где A', B - константы, i - мнимая единица. Волновую функцию обычно нормируют таким образом, что $A' = 1$.

Первый член в (1.9) соответствует падающей на барьер волне, движущейся вдоль оси x слева направо. Второй член описывает отраженную волну, движущуюся вдоль оси x в противоположном направлении.

При $x \rightarrow \infty$ волновая функция прошедшей над потенциальным барьером частицы имеет асимптотический вид:

$$\psi = A \exp(ik_2x), \quad (1.10)$$

где $k_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - U_0)}$. Плотность потока в падающей волне пропорциональна k_1 , в отраженной - $k_1|B|^2$, а в прошедшей - $k_2|A|^2$. Коэффициент прохождения частицы через границу потенциального барьера, определяемый как отношение плотности потока в прошедшей волне к плотности потока в падающей волне, равен:

$$T(E) = \frac{k_2}{k_1} |A|^2. \quad (1.11)$$

Коэффициент отражения частицы от потенциального барьера, определяемый отношением плотности отраженного потока к плотности падающего потока, равен:

$$R(E) = |B|^2 = 1 - \frac{k_2}{k_1} |A|^2. \quad (1.12)$$

Коэффициент прохождения частицы, который определяет вероятность прохождения частицы через барьер, отличен от нуля.

Туннелирование электронов является достаточно общим явлением для твердотельных структур. В низкоразмерных структурах это явление приобретает специфические особенности, отличающие его от эффектов в объемных системах. Одна из таких особенностей связана с дискретной природой переносимого электронами заряда и обнаруживает себя в явлении, которое получило название «одноэлектронное туннелирование». Другая особенность определяется дискретностью энергетических состояний носителей заряда в полупроводниковых наноструктурах с квантовыми колодцами, которая возникает из-за квантового ограничения. Туннельный перенос носителей заряда через потенциальный барьер с определенного уровня в эмиттирующей области на энергетически эквивалентный ему уровень в квантовом колодце происходит с сохранением энергии и импульса электрона. Такое совпадение уровней приводит к возрастанию туннельного тока, известному как эффект резонансного туннелирования. Более того, в наноструктурах, содержащих магнитные и немагнитные материалы, определенная спиновая поляризация туннелирующих электронов приводит к

дополнительным эффектам. Все эти явления находят применение в нанoeлектронных приборах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 1

1. Каков физический смысл квантового ограничения?
2. Что является физическим критерием квантового ограничения?
3. Привести примеры квантовых ограничений по одной, двум и трем осям координат. Как влияет квантовое ограничение на энергетический спектр электронов?
4. В чем заключается и при каких условиях наблюдается баллистический транспорт носителей заряда?
5. В чем заключается эффект туннелирования квантовых частиц и какова его природа?

2. ЭЛЕМЕНТЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

2.1. Свободная поверхность и межфазные границы

Практическая реализация квантового ограничения и связанных с ним эффектов требует пространственной локализации электронов. В твердых телах это может быть достигнуто путем использования свободных поверхностей и межфазных границ.

Свободная поверхность любого твердого тела представляет собой естественный потенциальный барьер. Разрешенные энергетические состояния электронов при переходе через поверхность изменяются скачкообразно. Высота и пространственная конфигурация такого барьера определяются расположением атомов твердого тела на поверхности и вблизи нее, а в особенности - чужеродными (примесными) атомами и молекулами, адсорбированными на поверхности. Поверхностные свойства кристаллов, находящихся в вакууме, определяются несколькими приповерхностными моноатомными слоями, которые по своей атомной конфигурации отличаются от таковых в объеме кристалла. Поверхностный слой кристалла, свободный от адсорбированных частиц, обычно подвержен структурным изменениям. В некоторых редких случаях, однако, он может оставаться *без изменений*.

Межфазные границы образуются между материалами с различными физическими свойствами. В случае полупроводников, из всех возможных комбинаций монокристаллической, поликристаллической и аморфной фаз, граница между двумя монокристаллическими областями имеет наиболее управляемые и воспроизводимые характеристики. Для того, чтобы получить потенциальный барьер на такой границе, должно быть удовлетворено одно из

следующих требований. Если контактирующие полупроводники имеют одинаковым химический состав, они должны отличаться типом основных носителей заряда (n - p переход), а при одинаковом типе основных носителей заряда их концентрации должны быть существенно различны. Полупроводники же с разным химическим составом должны иметь близкие, а в идеальном случае - совпадающие параметры решеток.

Потенциальные барьеры, образованные на границе двух материалов с одинаковым химическим составом, обычно являются широкими и гладкими. Это - результат диффузионного перераспределения примесей, придающих определенные донорные или акцепторные черты контактирующим областям. Взаимная диффузия компонентов на границе материалов с различным химическим составом обычно ограничена несколькими монослоями (один монослой - это самый тонкий слой, содержащий полный стехиометрический набор атомов данного материала). Для таких границ характерны резкие, ступенчатые потенциальные барьеры. Они образуются в гетероэпитаксиальных структурах полупроводников, создаваемых из бинарных, тройных и четверных соединений групп $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. Подходящие пары материалов в данном случае определяет требование согласованности кристаллических решеток. Формируются такие структуры в виде сверхрешеток.

2.2. Сверхрешетки

Монокристаллическую пленку из одного материала, воспроизводящую постоянную решетки монокристаллической подложки из другого материала, называют ***сверхрешеткой***. Когда оба материала имеют идентичные или очень близкие постоянные решеток, они образуют так называемые ***псевдоморфные*** сверхрешетки. Среди полупроводников таких

материалов очень мало. Между тем равенство постоянных решеток не является строго необходимым условием для псевдоморфного роста одного материала на другом.

В пределах некоторой ограниченной толщины наносимой пленки возможно «заставить» осаждаемые атомы занимать позиции, соответствующие расположению атомов в подложке, даже если это расположение отличается от равновесного расположения атомов в объемном материале пленки. При этом образуется *напряженная* сверхрешетка, структура которой, однако, совершенна. Формирование напряженной сверхрешетки в случае, когда постоянная решетки у материала подложки меньше, чем у материала пленки, схематически проиллюстрировано на рис. 2.1. Напряжения в такой пленке возрастают по мере увеличения ее толщины. По достижении некоторой критической толщины они релаксируют посредством образования дислокаций несоответствия, высвобождая накопленную в напряженном состоянии энергию и понижая полную энергию системы. Кристаллическая решетка наносимого материала приобретает свой естественный вид, и при дальнейшем поступлении материала на подложку пленка растет с уже *релаксированной* решеткой.

Критическая толщина пленки зависит от величины рассогласования постоянных решеток и модулей упругости материалов пленки и подложки при температуре осаждения. В принципе, не превышая критической толщины, можно сформировать напряженную сверхрешетку из любого полупроводника на подложке с тем же типом кристаллической решетки.

На практике для создания качественных потенциальных барьеров на сверхрешетках желательно иметь наименьшее рассогласование параметров решеток пленки и подложки, а также определенное различие их электронных свойств. Среди полупроводников имеется достаточный выбор материалов,

отвечающих этим требованиям. На рис. 2.2 представлены данные по ширине запрещенной зоны полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки и постоянные их решеток. Затененные вертикальные области объединяют группы полупроводников с близкими постоянными решетки. Материалы внутри этих групп обеспечивают создание псевдоморфных сверхрешеток и гетеропереходов на их основе; высота потенциального барьера на границе при этом определяется различием ширины запрещенной зоны. Полупроводники, соединенные сплошными линиями, образуют стабильные промежуточные соединения. Примером таких двойных соединений служит SiGe, тройных — AlGaAs, а четверных — GaInAsP.

Среди представленных материалов выделяются полупроводниковые нитриды. Они имеют другую решетку (гексагональную) и маленькие постоянные решетки, что требует использования специальных подложек для их эпитаксиального роста.

Постоянная решетки промежуточного соединения $a(x)$ линейно изменяется в интервале между постоянными решетками образующих его материалов a_1 и a_2 . Это - *правило Вегарда*. Согласно ему

$$a(x) = xa_1 + (1 - x)a_2,$$

где через x обозначена молярная доля материала 1 в материале 2. Промежуточные полупроводниковые соединения значительно увеличивают количество материалов для формирования согласованных сверхрешеток.

Как псевдоморфные, так и напряженные сверхрешетки, изготовленные путем многократного эпитаксиального осаждения различных по составу полупроводников, используют для формирования встроенных квантовых колодцев, в которых электроны и/или дырки испытывают квантовое ограничение.

2.3. Квантовые ямы (колодцы)

Квантовая яма для носителей зарядов образуется в структурах, состоящих из полупроводников с различной шириной запрещенной зоны, в которых наноразмерная область из материала с меньшей шириной запрещенной зоны (квантовая яма) находится между областями материала с большей шириной запрещенной зоны (потенциальные барьеры или стенки ямы). Повторение такой структуры в пространстве образует периодические квантовые ямы. Примером периодических квантовых ям служат сверхрешетки в виде последовательных слоев полупроводников с различными электронными характеристиками (гетеропереходы).

Построение энергетической диаграммы квантовой ямы осуществляется на основе правила Андерсона, учитывающего величину сродства к электрону материала χ (χ – энергия, необходимая для переноса электрона со дна зоны проводимости E_C в вакуум). Сродство к электрону не зависит от положения уровня Ферми. Согласно правилу Андерсона для двух материалов, образующих гетеропереход, энергии электронных состояний в вакууме одинаковы, поэтому сдвиг между зонами проводимости оказывается равным $\Delta E_C = E_{CВ} - E_{CA} = \chi_A - \chi_B$. Сдвиг между валентными зонами ΔE_V определяется с учетом сродства к электрону и ширины запрещенной зоны в каждом материале. На рис. 2.1 показано образование гетероперехода между, например, n-Ge и p-GaAs.

2.4. Модуляционно-легированные структуры

Традиционный путь создания в полупроводниках областей с требуемым типом основных носителей заряда (электроны или дырки) предполагает легирование этих областей донорными или акцепторными примесями. Когда

при температуре выше абсолютного нуля электроны или дырки покидают примесные атомы, они оставляют их в ионизированном состоянии. При этом по мере увеличения концентрации образующихся свободных носителей заряда их подвижность снижается из-за усиления рассеяния носителей на ионизированных примесях за счет кулоновского взаимодействия с ними. Поэтому необходимость достижения большой концентрации подвижных носителей заряда вступает в противоречие с возможностью обеспечить их высокую подвижность. Между тем высокочастотные полупроводниковые приборы требуют больших концентраций носителей заряда с максимально возможной подвижностью.

В модуляционно-легированных структурах эта проблема решается тем, что область полупроводника, где генерируются носители зарядов, и область, где происходит их перенос, пространственно разделены. Это можно сделать с помощью гетероперехода, т.е. контакта двух полупроводников с разной шириной запрещенной зоны.

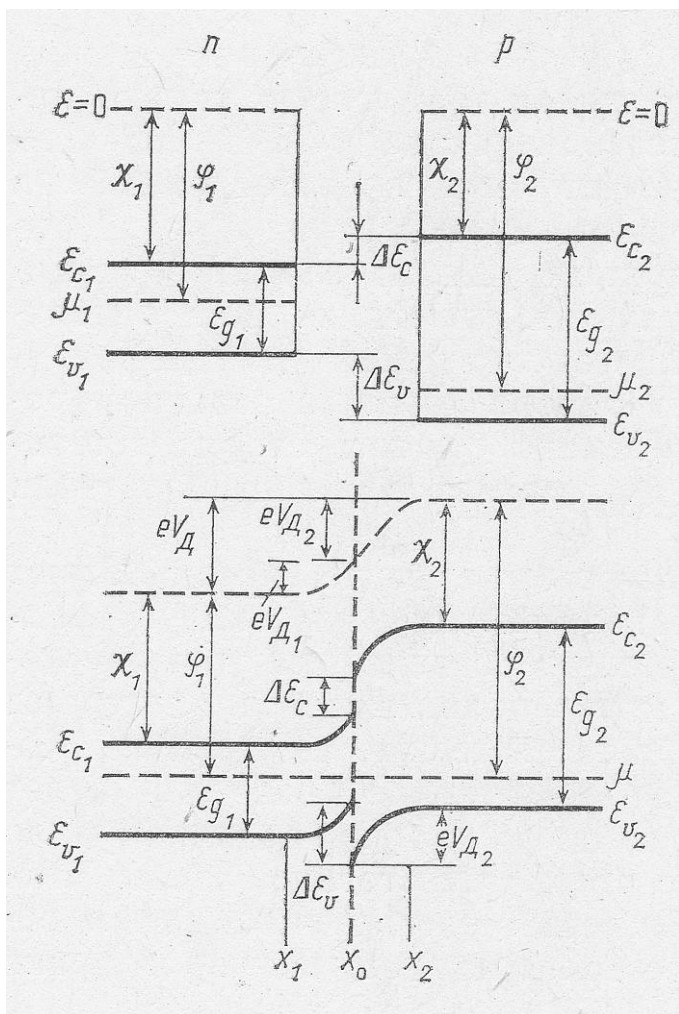


Диаграмма энергетических зон для двух изолированных полупроводников и в случае их контакта в условиях равновесия

В модуляционно-легированной структуре донорная примесь обычно вводится в полупроводник с большей

шириной запрещенной зоны. Структура сохраняет свою электрическую нейтральность до тех пор, пока электроны находятся у своих донорных атомов. Как только электроны покидают донорные атомы (вследствие тепловой активации при $T > 0$ К), они пересекают границу раздела и переходят в соседнюю область с более низкой потенциальной энергией. Там электроны теряют свою энергию и оказываются захваченными в приграничной области, поскольку не имеют возможности преодолеть потенциальный барьер ΔE_c и вернуться обратно. Эти электроны оказываются пространственно отделенными от сильно легированной донорной примесью области полупроводника, откуда они поступили. Скатившиеся в потенциальную яму электроны индуцируют электростатический потенциал, который (наряду с притяжением положительно заряженными ионами примеси) «прижимает» их к границе между материалами А и В. В результате у границы гетероперехода для электронов образуется квантовый колодец с примерно треугольным пространственным профилем распределения потенциала. Ширина этого колодца имеет порядок нескольких нанометров. В нем энергетические уровни для поперечного (вдоль оси x) движения электронов оказываются квантованными, как и в прямоугольных квантовых колодцах. Заняты только нижние энергетические уровни. Однако электроны на этих уровнях сохраняют свободу для движения в двух других направлениях, т. е. в плоскости, параллельной плоскости гетероперехода. Каждый такой уровень представляет собой дно одной из двумерных подзон размерного квантования. Так в слаболегированном узкозонном полупроводнике у границы гетероперехода образуется двумерный электронный газ (2DEG). Электроны в нем заполняют делокализованные в двух направлениях состояния. Для формирования двумерного электронного газа вполне достаточно одного локализованного в поперечном направлении уровня.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 2

1. Дать определение сверхрешеток и описать, как можно их получить.
2. В чем заключается правило Вегарда?
3. Привести пример зонной структуры сверхрешетки из квантовых ям.
4. Какие структуры называются модуляционно-легированными?
5. Дать определение гетероперехода.

3. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР (НАНОТЕХНОЛОГИЯ)

Изготовление наноразмерных структур для электроники осуществляется с использованием как традиционных микроэлектронных технологий, так и специальных нанотехнологий. Нанотехнология - это совокупность методов и средств, обеспечивающих создание структур, состоящих из отдельных атомов, молекул и макромолекулярных блоков с типичными размерами от единиц до сотен нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), а также материалов и функциональных систем на их основе.

В нанотехнологиях различают два основных подхода, позволяющих формировать наноструктуры. Это - технологии, реализующие принцип «сверху-вниз», и технологии, построенные на принципе «снизу-вверх». Принцип «сверху-вниз» предполагает создание структур с требуемыми размерами и конфигурацией путем избирательного удаления материала, заранее нанесенного на подложку. При этом используются традиционные для микроэлектроники методы осаждения пленок и формирования легированных слоев полупроводников в сочетании с литографическим созданием на профилируемой поверхности маски и последующим удалением материала в окнах маски путем травления. Примером технологии «сверху-вниз» является создание скульптуры из монолитной каменной глыбы путем отсечения «лишнего» материала. Альтернативный принцип «снизу-вверх» предполагает формирование требуемых структур путем селективного осаждения атомов и молекул на заданные участки поверхности подложки.

Рассматриваемые ниже технологические методы формирования нанозлектронных структур представляют собой практическую реализацию подходов «снизу-вверх» и «сверху-вниз».

3.1. Традиционные методы осаждения пленок

3.1.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) широко используется для создания полупроводниковых эпитаксиальных структур. Оно включает рост ориентированной монокристаллической пленки на подходящей для этих целей монокристаллической подложке. Материал пленки при этом поступает из газовой фазы. Газовая среда может содержать как пары кристаллизующегося материала, так и газообразные реагенты, способные в процессе химических реакций на подложке образовывать необходимый для эпитаксиального роста материал. Осаждение пленок обычно проводится в проточных камерах, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой монокристаллической подложкой. Химический состав, давление газа и температура подложки являются главными параметрами, контролирующими процесс осаждения пленок и их свойства.

Различные виды CVD широко используются и часто упоминаются в литературе. Процессы различаются по способам запуска химических реакций и по условиям протекания процесса.

Классификация по давлению

1. CVD при атмосферном давлении;
2. CVD при пониженном давлении (пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведёт к более равномерному осаждению плёнки на подложку);
3. Вакуумный CVD при очень низком давлении, обычно ниже 10^{-6} Па ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.).
- 4.

Классификация по физическим характеристикам пара

1. CVD с участием аэрозоля (прекурсоры

транспортируются к подложке с помощью аэрозоля, который может создаваться различными способами, например, ультразвуком);

2. CVD с прямой инъекцией жидкости (прекурсор подаётся в жидкой фазе (в чистом виде либо растворённым в растворителе). Данная технология позволяет достигать высокой производительности формирования плёнки).

Плазменно-химическое осаждение из газовой фазы

1. CVD активированный микроволновой плазмой;
2. Усиленный плазмой - процесс, который использует плазму для увеличения скорости реакции прекурсоров. Работает при более низких температурах, что критично при производстве полупроводников;
3. Усиленный непрямой плазмой (подложка находится не в области разрядки плазмы, что снижает температуру реакции до комнатной).

Иные методы

1. Атомно-слоевое формирует последовательные слои различных материалов для создания многоуровневой кристаллической плёнки;
2. CVD сгорания (процесс сгорания в открытой атмосфере);
3. CVD с горячей нитью (каталитический CVD) (использует горячий носитель для ускорения реакции газов).
4. Металлорганический (процесс, использующий металлоорганические прекурсоры);
5. Гибридное физико-химическое парофазное осаждение (процесс, использующий и химическую декомпозицию прекурсора, и испарение твёрдого материала).

Процесс химического осаждения проводится в реакторе, упрощенная схема которого показана на рис. 3.1.

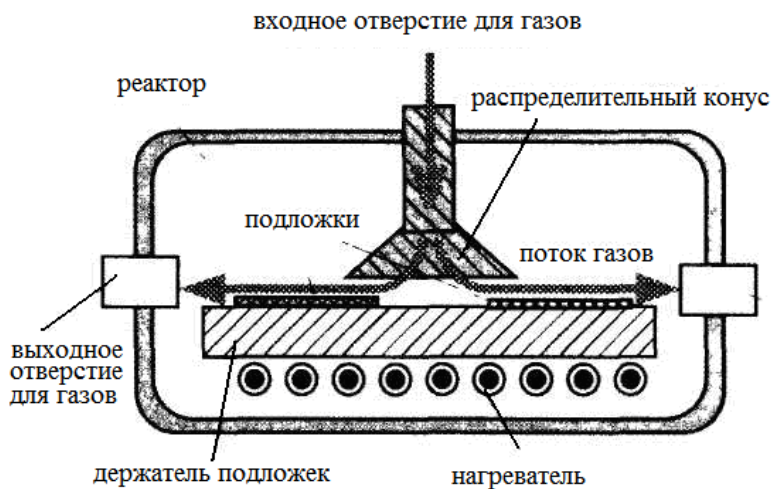


Рис. 3.1. Упрощенная структура реактора для проведения процесса химического осаждения из газовой фазы

Для формирования резких границ раздела путем изменения химического состава осаждаемого материала или легирующей примеси необходимо быстро изменять состав газовой смеси в реакционной камере. Для этого объемы смесительной камеры и самой реакционной камеры должны быть минимизированы. Изменение состава газовой смеси должно происходить без изменения общего потока газа через реакционную камеру. Наиболее резкие межфазные границы удастся сформировать, используя режимы скоростного нагрева, когда продолжительность поддержания подложки при необходимой для осаждения температуре ограничена 30-60 с. При этом значительно уменьшается диффузионное перераспределение компонентов в окрестностях границ раздела.

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

Гидриды, использующиеся для химического осаждения полупроводников из газовой фазы

Элемент	Соединение		Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	Температура разложения, °C
	Формула	Название			
Si	SiH ₄	Силан	-185	-111,9	450
	Si ₂ H ₄	Дисилан	-132,5	-14,5	-
	Si ₃ H ₈	Трисилан	-117,4	52,9	-
	Si ₄ H ₁₀	Тетрасилан	-108	84,3	-
Ge	GeH ₄	Герман	-165	-88,5	350
	Ge ₂ H ₆	Дигерман	-109	29	215
	Ge ₃ H ₈	Тригерман	-105,6	110,5	195
P	PH ₄	Фосфин	-133	-87,8	-
As	AsH ₃	Арсин	-116	-62,5	-
S	H ₂ S	Сероводород	-85,5	-59,6	-
Se	H ₂ Se	Селеноводород	-65,7	-41,3	-

Главным преимуществом метода химического осаждения является возможность одновременной обработки большого количества подложек, что как нельзя лучше соответствует требованиям массового производства. Ограничением метода является плохо контролируемое загрязнение материала пленок углеродом, а также необходимость принимать серьезные меры

безопасности при работе с гидридами, которые токсичны и взрывоопасны.

3.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия появилась как развитие метода химического осаждения пленок в сверхвысоком вакууме. При молекулярно-лучевой эпитаксии реагенты вводятся в рабочую камеру в виде молекулярных или атомных потоков. Эти потоки формируются путем испарения материала внутри замкнутой ячейки с очень малым выходным отверстием. Она называется эффузионной или ячейкой Кнудсена. Испаренные внутри нее молекулы и атомы, выходя из отверстия в сверхвысокий вакуум, движутся без соударений (баллистически), создавая, таким образом, направленные, хорошо коллимированные потоки частиц.

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

Конструкция типичной установки для молекулярно-лучевой эпитаксии схематически показана на рис. 3.2. Ее основными частями (помимо уже упомянутых эффузионных или газовых ячеек) являются подогреваемый подложкодержатель и система мониторинга процесса осаждения. Все эти устройства размещены в сверхвысоковакуумной камере.

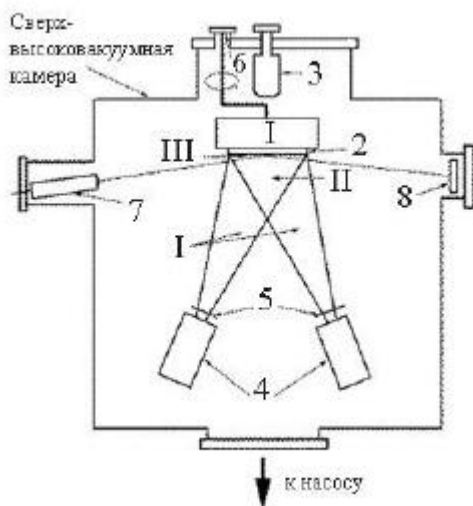


Рис. 3.2. Схема простейшей установки МЛЭ:
 1 – держатель образца с нагревателем, 2 – образец,
 3 – масс-спектрометр, 4 – эффузионная ячейка,
 5 – заслонки, 6 – манипулятор, 7 – электронная пушка,
 8 – люминесцентный экран

Конденсация атомов и молекул на нагретой подложке в требуемых стехиометрических соотношениях представляет достаточно сложную задачу. Однако проведение осаждения в сверхвысоком вакууме позволяет использовать современные методы ионного и электронного исследования твердого тела непосредственно в процессе осаждения или после его завершения.

Молекулярно-лучевая эпитаксия широко применяется для формирования высококачественных сверхрешеток.

Преимущества метода:

1. Низкая температура процесса. Снижение температуры процесса уменьшает диффузию примеси из подложки и

автолегирование. Это позволяет получать качественные тонкие слои.

2. Высокая точность управления уровнем легирования. Легирование при использовании данного метода является безинерционным (в отличие эпитаксии из газовой фазы), что позволяет получать сложные профили легирования.

3.2. Нанолитография

Литографическими процессами определяется минимальные размеры элементов интегральных микросхем. Эта область технологии постоянно развивается, чтобы отвечать все возрастающим требованиям микро- и нанoeлектроники. В нанометровом диапазоне размеров используют два основных технологических подхода. Первый берет свое начало от микроэлектронной технологии и основан на оптической, рентгеновской и электронно-лучевой литографии. Уменьшение длины волны света при экспонировании фоторезиста (а также использование рентгеновского излучения и электронных потоков) обеспечивает создание рисунков с размером элементов менее 100 нм. Другой подход является типично нанотехнологическим, поскольку основан на использовании сканирующего зонда - инструмента, обладающего самым высоким разрешением и позволяющего манипулировать даже отдельными атомами.

Электронно-лучевая литография

Электронно-лучевая литография – метод изготовления субмикронных и наноразмерных топологических элементов посредством экспонирования электрически чувствительных поверхностей электронным лучом. Метод схож с фотолитографией, но использует электроны вместо фотонов. Поскольку длина волны электрона гораздо меньше, чем у

фотона, дифракция не ограничивает разрешение.

Электронный пучок сканирует поверхность электронного резиста, повторяя шаблон, заложенный в управляющий компьютер, и позволяя достигать разрешения 1 нм благодаря более короткой длине волны электронов по сравнению со светом. Электронная литография используется для создания масок для фотолитографии, в производстве штучных компонентов, где требуется нанометровое разрешение, в промышленности и научной деятельности.

Электронно-лучевая литография имеет более высокую стоимость, чем фотолитография, однако получаемое разрешение выше и при этом не требуется фотошаблона. Такую литографию используют для создания фотолитографических масок.

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

Установка для электронно-лучевой литографии включает в свой состав вакуумируемую колонну с источником электронов, системой ускоряющих электродов, магнитными линзами и системой сканирования электронного луча по поверхности экспонируемой подложки. Системы формирования электронного луча обеспечивают создание потока электронов с энергией 20-100 кэВ, сфокусированного в пятно размером 1-1,5 нм. Этот луч сканируют по поверхности подложки, покрытой чувствительным к облучению материалом - резистом. С помощью электростатической системы записи луча, управляемой компьютерным генератором изображения, экспонирование поверхности резиста производится выборочно, в соответствии с требуемой геометрией элементов. В качестве резиста

чаще всего используют полиметилметакрилат (PMMA), который представляет собой полимер с длинными цепочками. В подверженных воздействию электронного луча участках этого полимера цепочки разрываются и вследствие этого укорачиваются, что делает их легко растворимыми в соответствующих проявителях. Порог чувствительности PMMA к электронному облучению составляет порядка $5 \cdot 10^{-4}$ Кл/см².

Ограничения на разрешающую способность органических резистов связаны главным образом с тем, что при бомбардировке этого материала высокоэнергетическими электронами в нем генерируются низкоэнергетические (≈ 50 эВ) вторичные электроны, которые экспонируют область резиста на расстоянии до 5 нм за пределами области облучения. Это ограничивает разрешающую способность на уровне 10 нм.

3.3. Нанопечать

В методе нанопечати используется два подхода. В одном из них (чернильная печать) материал резиста в виде чернил наносится на эластичный штамп с требуемым рисунком и затем механически отпечатывается на подложке. В другом (тиснение) используются механическое вдавливание жесткого штампа в полимерную пленку резиста при повышенной температуре. Поскольку перенос изображения осуществляется без применения какого-либо излучения, оба подхода свободны от ограничений, связанных с дифракцией и рассеянием. Процесс чернильной печати схематично представлен на рис. 3.3.

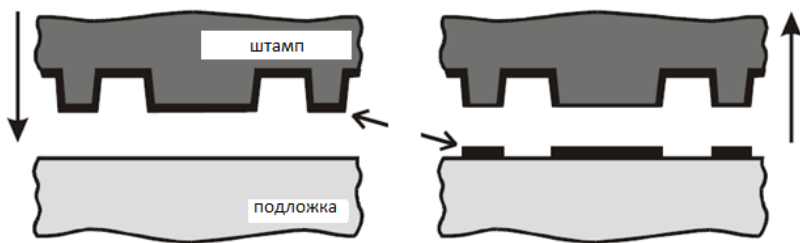


Рис. 3.3. Чернильная печать:

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

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

Эластичный штамп обычно изготавливают из полидиметилсилоксана (ПДМС). В качестве чернил подходит тиол и его производные.

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

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

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

Поверхность штампа имеет рисунок требуемых окон в резистивной пленке. Она покрыта тонким слоем соединения, предотвращающего прилипание штампа к пленке в процессе тиснения. В качестве материала резистивной пленки выбирают термопластичный полимер. Подложку, покрытую пленкой такого полимера, нагревают до температуры размягчения (температура перехода в стеклообразное состояние), после чего в нее вдавливают штамп. Время нагрева и продолжительность вдавливания составляют до нескольких минут. После этого всю систему охлаждают ниже точки размягчения полимера и отделяют штамп от пленки. Остатки полимера в окнах удаляют травлением в кислородной плазме или химическим растворением. Профилированную таким образом пленку резиста используют в качестве маски для последующего травления материала подложки или же для взрывной литографии. Разрешение достигает 10 нм.

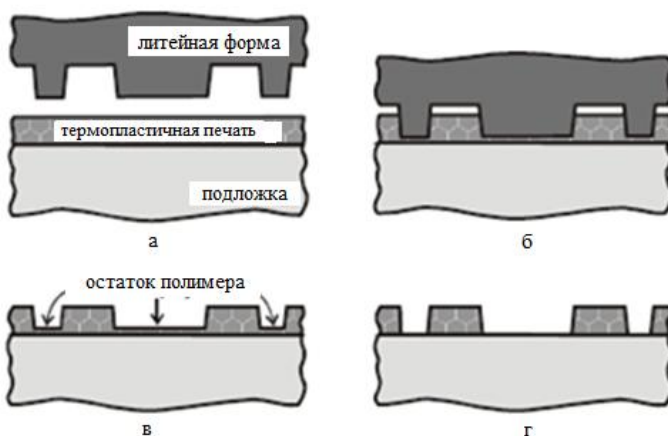


Рис. 3.4. Печать тиснением:

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

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 3

1. Дать определение понятию «нанотехнологии» и принципам формирования структур «сверху вниз» и «снизу вверх».
2. Каковы достоинства и недостатки метода химического осаждения из газовой фазы?
3. Описать принцип молекулярно-лучевой эпитаксии. Каковы достоинства и недостатки метода?
4. Описать методы атомной инженерии.
5. Достоинства и недостатки метода электронно-лучевой литографии.
6. Достоинства и недостатки метода нанопечати.

4. ОБРАЗОВАНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР В САМОРЕГУЛИРУЮЩИХСЯ ПРОЦЕССАХ

4.1. Самоорганизация в объемных материалах

Самоорганизация - процесс упорядочения элементов одного уровня в системе за счёт внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия (изменение внешних условий может также быть стимулирующим либо подавляющим воздействием).

Спонтанная самоорганизация в объеме и на поверхности твердого тела является эффективным нанотехнологическим средством создания квантовых шнуров и квантовых точек. Из числа таких процессов наиболее значимым и часто используемым является процесс спонтанной кристаллизации. Закономерности этого процесса определяются как индивидуальными физико-химическими свойствами среды, в которой он протекает, так и внешними условиями, в которых эта среда находится.

Самоорганизация — это процесс, приводящий к определенному упорядоченному расположению взаимодействующих атомов в твердом теле, соответствующему минимуму потенциальной энергии данной атомной системы. Например, процесс кристаллизации аморфных пленок.

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

$$r_{cr} = 2\sigma^* / \Delta g , \quad (4.1)$$

где σ^* - удельная поверхностная энергия, Δg – изменение

энергии системы.

Зарождение кристаллических кластеров с радиусом меньше и больше критического требует меньшего изменения свободной энергии, чем для кластера критического размера, и система в таких условиях оказывается нестабильной. Образующиеся вследствие тепловых и структурных флуктуации кластеры с отличными от критического радиусами тут же распадаются. Между тем всегда существует некоторое динамически равновесное количество таких кластеров.

Зародыши с критическим размером имеют благоприятные энергетические условия для последующего роста. Скорость образования кристаллитов v_n пропорциональна концентрации зародышей с критическим размером и скорости их роста:

$$v_n \sim \exp(-\Delta G_{cr}/k_B T) \exp(-E_a/k_B T), \quad (4.2)$$

где ΔG_{cr} - изменение свободной энергии при образовании критического зародыша, k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Член $\exp(-E_a/k_B T)$ учитывает вклад диффузии атомов в образование зародышей и их последующий рост. Он характеризуется энергией активации E_a . Поскольку величина ΔG_{cr} обратно пропорциональна T^2 , то скорость образования кристаллитов зависит от температуры как $\exp(-1/T^3)$. Очевидно, что зарождение каждой определенной кристаллической фазы происходит в узком температурном интервале, ниже которого ничего не происходит, а выше процессы образования и распада зародышей протекают настолько быстро, что не оставляют возможности для роста даже зародышам с критическими размерами.

Спонтанная кристаллизация широко применяется для создания структур с квантовыми точками без использования

литографических методов. С ее помощью формируют нанокристаллиты как в неорганических, так и в органических материалах.

4.2. Нанокристаллиты в неорганических материалах

В качестве неорганических матриц для изготовления полупроводниковых нанокристаллов используют различные плотные и пористые стекла, ионные кристаллы, цеолиты, а также композиционные материалы, созданные путем ионной имплантации или кластерного осаждения. Встроенные в плотные стекла нанокристаллиты выращивают, проводя диффузионно-контролируемые процессы, коммерчески применяемые для создания цветных фильтров и фотохромных стекол. Для этого обычно используют силикатные или боросиликатные стекла. Зарождение и рост кристаллитов в таких системах происходит вследствие фазовых превращений в пересыщенном вязком растворе. Процесс контролируется диффузией растворенных в материале примесей и протекает в интервале температур $T_{\text{glass}} < T < T_{\text{melt}}$, где T_{glass} - температура перехода в стеклообразное состояние, а T_{melt} - точка плавления материала матрицы. Реальные температуры формирования нанокристаллитов в стеклах варьируются от 550 °С до 700 °С в зависимости от требуемого размера кристаллитов и материала матрицы. На ранних стадиях формирования и роста распределение кристаллитов по размерам обычно имеет гауссову форму. Для формирования нанокристаллитов полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и $A^{I}B^{VII}$ с размером 1-10 нм в стеклянных матрицах используются процессы, контролируемые диффузией.

Другой метод создания нанокристаллитов в неорганических материалах основан на золь-гель технологии, применяемой для получения пористых стекол. Раствор коллоидных частиц в жидкости называют золей. Коллоидные

частицы - это твердые частицы с размером 1-100 нм. Гель представляет собой сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров. Его рассматривают как состояние, промежуточное между жидкостью и твердым телом (т. н. жидкообразное твердое состояние). Образование геля из золя обусловлено химическими превращениями в жидкой коллоидной системе, которые приводят к образованию сетки (или каркаса) и придают ей определенные свойства твердого тела. Эти превращения составляют основу золь-гель технологии формирования тонких пленок из жидких эмульсионных композиций. Пленкообразующая жидкая композиция наносится на поверхность подложки и при последующей термообработке в процессе золь-гель превращений переходит в твердое состояние.

Наиболее подходящими реагентами для таких превращений являются алкоксисоединения кремния. Их обобщенная формула имеет вид $\text{Si}(\text{OR})_4$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ и т. д. Аналогичные органические соединения других элементов также пригодны для формирования пленок по золь-гель технологии. Из числа кремниевых органических соединений чаще всего используется тетраэтилортосиликат (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, называемый также тетраэтоксисиланом.

В исходном состоянии и в органических растворителях указанные соединения не образуют полимерных цепочек. Для золь-гель превращений требуются молекулы воды или неорганические соединения с ОН-группами, которые инициируют реакции гидролиза и поликонденсации. При гидролизе происходит замещение алкильной группы ОН-группой. Образовавшиеся в результате молекулы гидроокиси кремния $\text{Si}(\text{OH})_4$ взаимодействуют между собой, образуя посредством $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей цепочки, а из них - и трехмерную сетчатую структуру. Происходит поликонденсация.

Эти превращения имеют место при относительно низких температурах, меньше 400 °С. Конкретная структура образующегося геля определяется составом коллоидного раствора, типом и концентрацией катализатора, видом органического растворителя и температурой проведения золь-гель перехода. Однако ее общей характерной чертой является наличие пор с размером менее 20 нм. Последующая обработка при более высокой температуре способствует удалению из пор воды и других продуктов химических реакций, что приводит к уплотнению геля, которое облегчает спонтанное зарождение и рост кристаллической фазы. В зависимости от исходной композиции кристаллиты могут быть образованы основным элементом (в рассматриваемом случае - кремнием), его оксидом, а также металлическими и полупроводниковыми примесями и соответствующими оксидами (если соединения примесей были использованы для приготовления золя). Такие кристаллиты распределяются по толщине пленки квазиравномерно.

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

Цеолиты - это кристаллические вещества Al-O-Si с регулярно расположенными порами диаметром около 1 нм. Синтез полупроводниковых материалов внутри этих пор обеспечивает создание периодических структур из полупроводниковых квантовых точек, образованных нанокристаллитами с близкими размерами. Таким образом успешно изготавливают нанокристаллиты CdS, PbI₂ и германия. Использование цеолитов для формирования

наноструктур ограничено небольшим размером образцов, обычно не более 100 мкм в каждом измерении.

Композиционные материалы полупроводник-в-диэлектрике получают путем кластерного осаждения или ионной имплантации. Эти методы обычно используют для создания квантовых точек и квантовых пленок кремния и германия, встроенных в SiO_2 или CaF_2 .

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

Метод ионной имплантации для создания самоорганизующихся наноструктур отличается от кластерного осаждения только на этапе приготовления исходной композиции. Эта операция осуществляется путем внедрения ионов кремния или германия в пленку SiO_2 . Имплантированные атомы полупроводника неравномерно распределены по толщине пленки: их концентрация максимальна на глубине, соответствующей проецированному пробегу ионов с заданной энергией. Последующая термообработка образцов, как и в случае кластерного осаждения, проводится с целью формирования кристаллитов требуемого размера. Использование методики ионной имплантации обеспечивает создание встроенных в SiO_2 квантовых точек (в виде нанокристаллитов) и квантовых

пленок (в виде наноразмерных слоев). Возможно применение этого подхода и к другим диэлектрикам.

4.3. Самоорганизация при эпитаксии

При осаждении одного материала на подложку из другого материала возможно три варианта формирования поверхностных структур. Они показаны на рис. 4.1. Это — послойный (двумерный) рост сплошной пленки в режиме, называемом модой Франка - Ван дер Мерве, образование и рост островков (трехмерный рост) - мода Волмера - Вебера и комбинированный режим - мода Странского - Крастанова, когда пленка сначала растет послойно, а затем трансформируется в островковую структуру. Режим (мода) формирования поверхностных структур определяется рассогласованием параметров решеток подложки и наносимого материала, а также соотношением между поверхностной энергией и энергией границы раздела этих материалов. Важно отметить, что все энергетические аргументы справедливы лишь для равновесного состояния системы. Формирование же эпитаксиальных пленок происходит в условиях, отличающихся от равновесных, что затрудняет анализ этого процесса и интерпретацию результатов по одним лишь энергетическим критериям. Кинетические эффекты, контролируемые температурой подложки и скоростью осаждения материала, существенно влияют на режим формирования поверхностных структур.

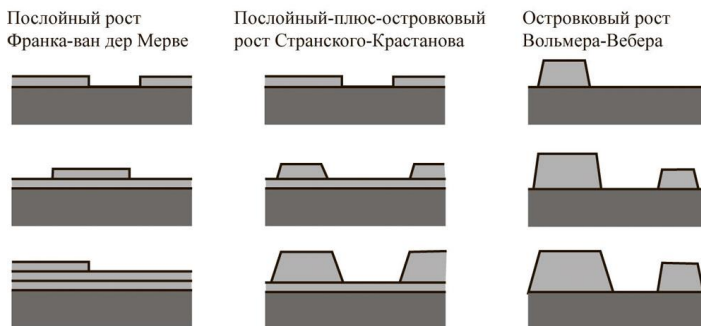


Рис. 4.1. Режимы роста тонких пленок

Эпитаксиальное осаждение в режиме Странского-Крастанова успешно используется для изготовления квантовых точек с размерами 2-40 нм из полупроводников $A^III B^V$, $A^II B^VI$, SiGe, Ge. Они могут быть достаточно однородны по размеру. В них нет дислокаций несоответствия, поскольку благодаря трехмерной релаксации напряжений в окрестностях островка его высота может превышать критическую для псевдоморфного роста толщину. Разработано несколько методов задания областей зарождения островков с нанометровым разрешением. Эти методы основаны на эпитаксиальном осаждении в окна маски, созданной путем электронно-лучевой или зондовой литографии.

Предложены также и безмасочные методы контролируемого создания центров зарождения островков зондом сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Один из них, использующийся для формирования квантовых точек из InAs, проиллюстрирован на рис. 4.2.

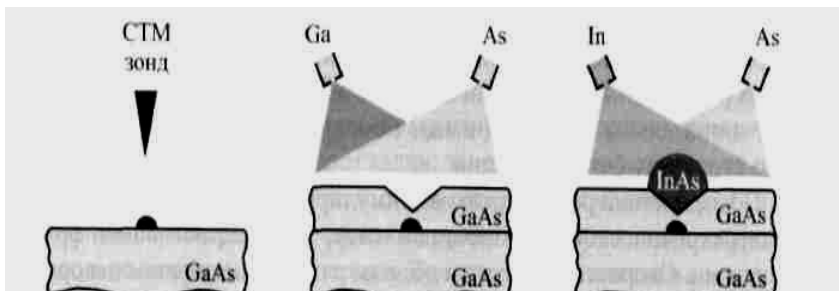


Рис. 4.2. Самоорганизация квантовой точки InAs/GaAs в области, отмеченной зондом сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), при эпитаксиальном осаждении в режиме Странского-Крастанова

Сначала материал с острия вольфрамового зонда наносится на поверхность подложки GaAs путем подачи на зонд нескольких импульсов напряжения. Сканируя зонд вдоль поверхности подложки, наноразмерные образования создают в местах желательного расположения квантовых точек. Нанесенный материал должен быть стабилен в парах мышьяка при температурах до 610 °С, поскольку он играет роль наномаски при последующем эпитаксиальном осаждении GaAs. На начальных этапах эпитаксии GaAs сформированные ранее nanoостровки остаются непокрытыми, однако по мере увеличения толщины осажденного слоя GaAs они постепенно закрываются за счет бокового роста над островком, в результате чего образуются пирамидальные впадины. Затем проводят эпитаксиальное осаждение InAs. Зарождение и рост самоорганизующихся островков InAs происходит исключительно в этих впадинах. На рис. 4.3 представлено СТМ-изображение сформированной таким образом наноструктуры.

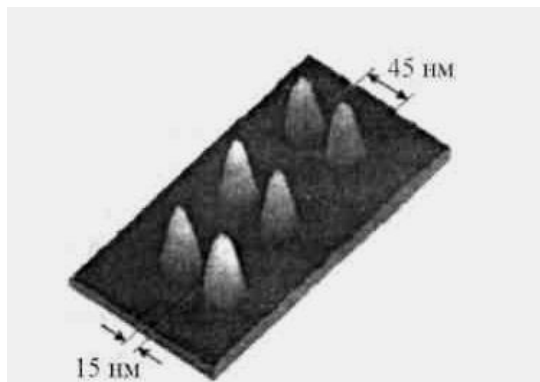


Рис. 4.3. Полученное в сканирующем туннельном микроскопе изображение квантовых точек из InAs на GaAs, приготовленных путем самоорганизации. Каждая точка имеет высоту 6 нм и диаметр основания 30 нм

Повторение операций осаждения GaAs и InAs позволяет создавать многослойные структуры с квантовыми точками из InAs, встроенными в GaAs. Квантовые точки в таких структурах располагаются строго друг над другом в местах, обозначенных предварительным нанесением маскирующего материала с зонда.

4.4. Формирование наноструктурированных материалов

Существует класс материалов, которые по своей природе являются наноструктурированными, то есть содержат структурные элементы с нанометровыми размерами. Это делает их привлекательными для использования в нанoeлектронных и оптоэлектронных приборах. К таким материалам относятся, например, пористый кремний, пористый оксид алюминия, углеродные нанотрубки. Их формирование и основные свойства рассмотрены ниже.

4.4.1. Пористый кремний

Ансамбли кремниевых наноструктур, состоящие из квантовых шнуров и квантовых точек, образуются в пористом кремнии, который получают путем локального анодного электрохимического растворения монокристаллического кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты HF. Пористый кремний обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые определяются плотной сетью наноразмерных пор в кристаллической матрице и развитой внутренней поверхностью этих пор. Квантовое ограничение и поверхностные эффекты в наноструктурах пористого кремния приводят к тому, что этот материал (в отличие от монокристаллического кремния), является прямозонным полупроводником, демонстрируя достаточно интенсивную фото- и электролюминесценцию, которые используются для создания светоизлучающих приборов, интегрированных с монокристаллическим кремнием. Кремний представляет собой один из немногих материалов полупроводниковой электроники, в котором возможно формирование наноразмерных пор. Поры удается создать и в других полупроводниках, а именно — в SiC, SiGe, GaAs, GaP, InP. Однако в них не удалось обнаружить таких же, как в пористом кремнии, наноструктурных эффектов.

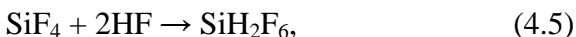
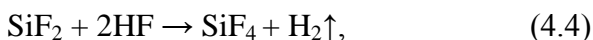
Простейшая ячейка для электрохимической обработки состоит из химически инертной ванны, наполненной раствором HF, в который помещают кремниевую пластину и платиновый электрод. Для инициирования электрохимического растворения на пластину подают положительный относительно платинового электрода (анодный) потенциал. Процесс электрохимической обработки проводят при определенной плотности анодного тока, что позволяет получать требуемые значения пористости и толщины пористого слоя, а также обеспечивает их

воспроизводимость от процесса к процессу.

Если кремниевая пластина погружается в ванну на токоподводящем зажиме, остающемся над поверхностью электролита, то пористый слой образуется на обеих поверхностях и кромке пластины, контактирующих с электролитом. При этом имеет место неравномерное распределение плотности тока по поверхности пластины. Из-за резистивного падения напряжения в объеме самой пластины электрический потенциал на ее более глубоко погруженной части меньше, чем на верхней. В результате по мере движения от верхней части пластины к нижней плотность анодного тока уменьшается, что приводит к соответствующей неоднородности свойств пористого слоя. Этот эффект наиболее сильно проявляется в слабо легированных высокоомных кремниевых пластинах.

Формирование более однородного пористого слоя (и только с одной стороны) достигается в электрохимической ячейке с плоским электрическим контактом по всей поверхности кремниевой пластины. В ней с электролитом соприкасается только одна сторона кремниевой пластины, а металлический или графитовый токоподводящий контакт прижимается к ее обратной стороне. Для низкоомного кремния (удельное сопротивление ниже нескольких мОм·см) достаточно хорошая однородность пористого слоя вдоль анодируемой поверхности обеспечивается даже без специальной подготовки токоподводящей поверхности пластины. Для высокоомного кремния на токоподводящую поверхность осаждают пленку металла или легируют ее с целью улучшения электрического контакта и обеспечения равномерного протекания тока. Принудительное перемешивание электролита с продуктами реакции на аноде, которое приводит к удалению с поверхности пузырьков газообразных продуктов реакции, также улучшает однородность пористого слоя.

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



где l - количество элементарных зарядов, участвующих в обмене на каждой стадии процесса. Растворение кремния требует наличия в зоне реакции молекул HF (со стороны электролита) и дырок (в кремнии). Для создания в кремнии достаточного количества электронов и дырок его поверхность в процессе анодирования часто облучают светом. Это особенно актуально для кремния с n -типом проводимости и слабо легированного (концентрация примесей ниже 10^{18} см^{-3}) кремния с p -типом проводимости. Газообразный водород и растворимое соединение SiH_2F_6 являются основными продуктами реакции. При анодировании в чистых водных растворах HF пузырьки водорода прилипают к поверхности кремния, что приводит к неоднородности пористого слоя по толщине в различных местах поверхности пластины. Эффективному удалению пузырьков способствует введение в электролит смачивающих поверхностно-активных веществ. Такими свойствами обладает, например, абсолютный этанол, который добавляют до концентрации не более 15%. Другой подходящей добавкой является уксусная кислота, нескольких процентов которой достаточно для эффективного удаления пузырьков с поверхности анодируемой пластины кремния и регулировки pH электролита.

Свойства пористого слоя (его пористость, толщина, размер и структура пор) зависят как от характеристик собственно кремния, так и от условий анодирования. Наиболее важными факторами при этом являются: тип проводимости, удельное сопротивление и кристаллографическая ориентация кремния, а также концентрация HF в электролите, pH электролита, наличие в нем других соединений, температура, плотность анодного тока, освещенность анодируемой поверхности, перемешивание электролита и продолжительность анодной обработки. Оптимальное управление процессом формирования пористого слоя и воспроизводимость его характеристик требуют тщательного контроля за всеми этими факторами.

В зависимости от перечисленных факторов пористый слой может иметь один из трех типов структуры, которые показаны на рис. 4.4: а) структура с упорядоченными несвязанными цилиндроподобными каналами пор; б) древовидная структура с квазиупорядоченными ветвистыми каналами пор; в) губкообразная структура с сеткой хаотически расположенных пор. Цилиндроподобная структура, как правило, формируется на слабо легированном монокристаллическом кремнии с *n*- и *p*-типом проводимости путем анодного травления в темноте (без освещения).

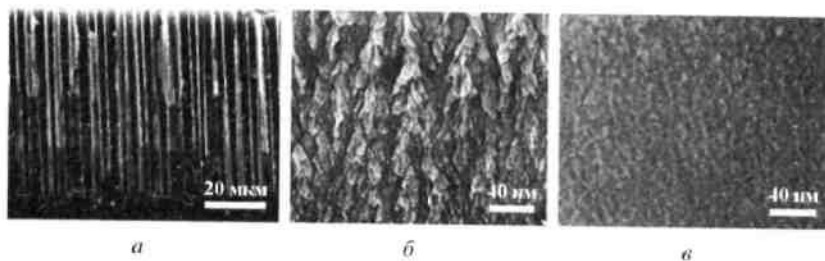


Рис. 4.4. Типичная морфология слоев пористого кремния: а – цилиндроподобная; б – древовидная; в – губкообразная

Она характеризуется малой степенью ветвления, соответствующей пористости менее 10 %. Древовидная

структура, состоящая из расположенных перпендикулярно поверхности длинных отверстий диаметром около 10 нм, формируется на сильно легированном кремнии (удельное сопротивление менее 0,05 Ом·см) с пористостью вплоть до 60% независимо от типа проводимости. Для слабо легированного кремния ситуация несколько иная. Пористый слой, сформированный при освещении на слабо легированных подложках с *p*- и *n*-типом проводимости, состоит предположительно из очень маленьких хаотически расположенных отверстий размером примерно 2-4 нм. В этом случае максимальная пористость выше.

Кристаллографическая ориентация влияет на морфологию пористого слоя только в случае монокристаллического кремния с *n*-типом проводимости, определяя направление главных каналов пор. Во всех остальных случаях пористые материалы, полученные из аморфного, поликристаллического и монокристаллического кремния с одним и тем же типом проводимости и одной и той же концентрацией основных носителей заряда, имеют одинаковые свойства, хотя и ведут себя при анодировании по-разному.

Плотность тока анодирования изменяют, как правило, в пределах от 10 до 200 мА/см². Более высокой плотности тока соответствует более высокая пористость. Увеличение концентрации HF в электролите приводит к уменьшению пористости.

С ростом времени анодирования толщина пористого слоя увеличивается линейно. Можно получать пористые слои толщиной от нескольких нанометров до сотен микрометров. Тонкопленочные маски из Si₃N₄ или других устойчивых к HF материалов используют для формирования локальных областей пористого кремния в монокристаллической подложке по требуемому рисунку.

В промежутках между порами кремний сохраняет свою кристаллическую структуру. Поры и их пересечения образуют

различные наноструктуры, имеющие форму нанокристаллических кластеров и шнуров. Они хаотически разбросаны по толщине пористого слоя, а их интегральная концентрация и распределение по размерам определяются свойствами исходного кремния и условиями его анодной обработки. Выделение каких-либо наноструктур из пористого слоя невозможно, поскольку все они образуют единый ансамбль. По этой причине практическое применение пористого кремния ограничено оптическими и оптоэлектронными приборами, работа которых основана на статистическом поведении ансамблей квантово-размерных частиц монокристаллического кремния.

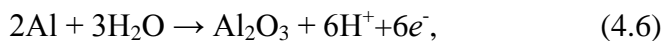
4.4.2. Пористый оксид алюминия и структуры на его основе

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

Установка для получения анодного оксида алюминия включает двухэлектродную ячейку с термостатированием и

мешалкой, а также систему синхронного контроля электрических параметров анодирования. Электрохимическая ячейка аналогична используемой для анодирования кремния. Но так как при этом электролиты химически менее активны, то ячейка может быть изготовлена из стекла или металла, а катод — из графита или любого не растворяющегося в электролите металла или сплава (например, тантала, титана, алюминия, ниобия, стали).

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



представляющей собой совокупность нескольких процессов,

наиболее вероятным из которых является анодная ионизация алюминия на границе раздела металл/барьерная окисная пленка:



Образующиеся в процессе этой реакции электроны уходят во внешнюю цепь, создавая ток анодирования, а ионы Al мигрируют в электрическом поле ионной решетки оксида к внешней поверхности барьерного слоя.

При анодировании алюминия существенного выделения кислорода не происходит, поэтому протекающий на границе раздела барьерный слой/электролит процесс переноса кислорода на алюминий можно представить как анодный процесс непосредственного образования ионов кислорода:



Толщина h не содержащего пор оксидного слоя зависит от напряжения формовки U_f (постоянного напряжения, при котором проводится анодирование). В не растворяющих оксид алюминия электролитах с $\text{pH} = 5,5$ их отношение составляет 1,4 нм/В. Рассчитанный исходя из этой величины градиент потенциала U_f/h соответствует критической напряженности электрического поля $E_{кр} = (7-8) \cdot 10^6$ В/см, ниже которой движение ионов алюминия и кислорода прекращается (а следовательно, прекращается и рост пленки).

Толщина пористой части пленки (если еще не достигнута ее предельная величина) зависит от прошедшего через анод количества электричества, то есть увеличивается в соответствии с законом Фарадея. Толщина барьерного слоя в пористой пленке является функцией напряжения формовки. В процессе анодирования она остается практически постоянной и в большинстве используемых электролитов пропорциональна U_f с коэффициентом пропорциональности

около 1,0 нм/В.

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

- образование не содержащей пор пленки оксида алюминия барьерного типа;

- зарождение в барьерном слое пор, хаотично распределенных по его поверхности;

- развитие пор и зарождение ячеек на границе раздела оксид/металл в барьерном слое;

- формирование упорядоченной гексагональной структуры ячеек пористого оксида и их рост за счет окисления материала подложки.

Первые стадии зарождения и роста пор достаточно хорошо исследованы в ранних работах по анодированию вентильных металлов. Однако процесс самоорганизации при росте пористого оксида наиболее наглядно проявляется на последней, самой длительной стадии процесса. При этом образуются толстые оксидные пленки, толщина которых прямо пропорциональна времени анодирования.

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

Целый ряд экспериментальных исследований показывает, что при длительном анодировании алюминия в специальных режимах образуется регулярная структура со строго периодическим расположением пор. Специальный режим анодирования предполагает жесткую фиксацию подложки, понижение температуры электролита вплоть до 0 °С, циркуляцию электролита (для сохранения постоянных

значений его концентрации и рН), удаление пузырьков газа с поверхности подложки (посредством перемешивания электролита или путем добавления смачивающих веществ). Все это позволяет проводить процесс анодирования в течение очень длительного времени - до 160 ч.

Другой специальный режим включает в себя две стадии анодирования. На рис. 4.5 проиллюстрированы метод двухступенчатого формирования матрицы наноточек с использованием аналогичного метода. Первая (длительная) стадия анодирования требуется для формирования из пленки алюминия пористого оксида алюминия с регулярной пористой структурой. После его селективного травления на поверхности пленки металла остаются отпечатки ячеек регулярного пористого оксида. Эти участки металла (углубления) являются местами зарождения в нем пор и формирования на второй стадии пористого оксида алюминия с более регулярной структурой. Затем проводят осаждение защитного покрытия (например, нитроцеллюлозы, полиэфиримида в этилацетате, бутилацетате или гептане), а также удаление оставшегося неокисленного слоя алюминия и защитного слоя.

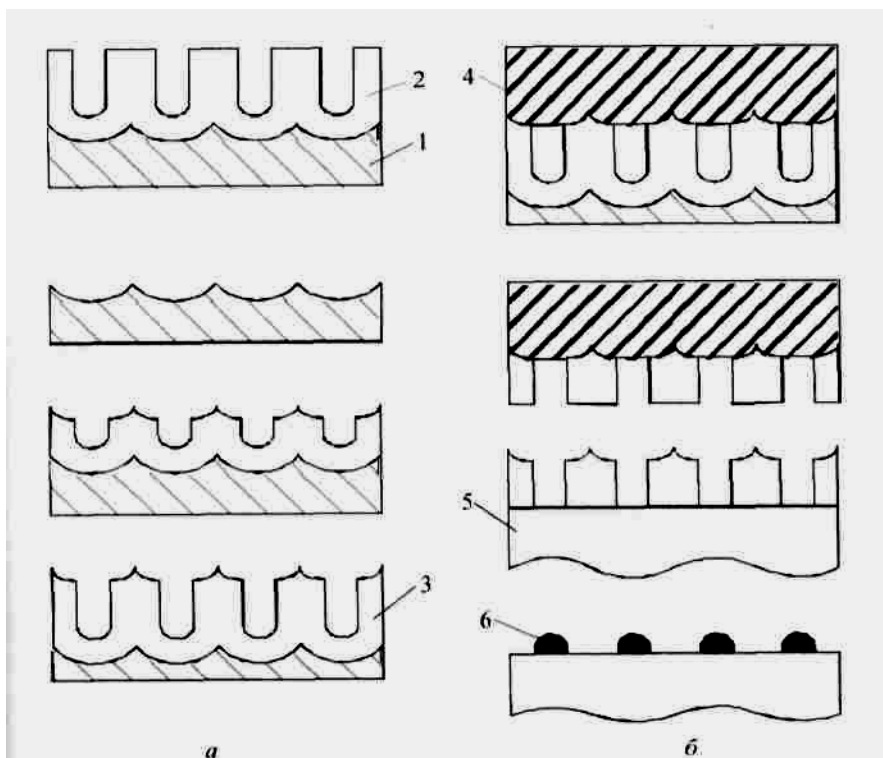


Рис. 4.5. Двухступенчатый режим формирования регулярной пористой матрицы из анодного оксида алюминия (а) и последовательность формирования матрицы наноточек (б): 1 - пленка алюминия; 2 - пористый оксид алюминия, сформированный на первой стадии анодирования; 3 - регулярная пористая матрица из пористого оксида алюминия, сформированного на второй стадии анодирования; 4 - защитное покрытие; 5 - кремниевая подложка; 6 – наноточки регулярного пористого оксида и последовательность

Следующей операцией является осаждение на кремниевую подложку слоя золота через маску из пористого оксида и селективное травление этой маски, после которого

пленка золота остается только в порах оксида (процесс, похожий на обратную литографию). Диаметр наноточек составляет около 40 нм, а расстояние между ними — около 100 нм.

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

4.4.3. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (CNT) - это естественные самоорганизованные наноструктуры в виде трубок, состоящих из атомов углерода с насыщенными ковалентными связями. Они существуют в двух основных формах, к которым относятся одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) и многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT). Одностенная углеродная нанотрубка представляет собой «свернутый природой» монослой графита, называемый графеном. Получающаяся в результате такого сворачивания трубка может обладать металлическими или полупроводниковыми свойствами (в зависимости от направления, в котором свернут этот монослой).

Графен представляет собой двумерную сотообразную сетку, сформированную из sp^2 -гибридизованных атомов

углерода, как схематически показано на рис. 4.6. В нанотрубке к этим sp^2 -состояниям подмешивается небольшой процент sp^3 -состояний, что связано с ее цилиндрической формой. Структура нанотрубки однозначно определяется так называемым хиральным вектором C_h который при сворачивании монослоя графена в трубку образует лежащую на ее периферии окружность. Для бесшовной нанотрубки этот вектор должен быть линейной комбинацией примитивных векторов решетки графена a_1 и a_2 : $C_h = pa_1 + ma_2$, где n и m - целые числа. Эти целые числа, помещенные в скобки (n, m) , используют для обозначения специфической структуры трубки. Угол между векторами C_h и a_1 называется хиральным углом. Хиральный вектор определяет также вектор трансляции, который характеризует периодичность структуры трубки в направлении, параллельном ее оси.

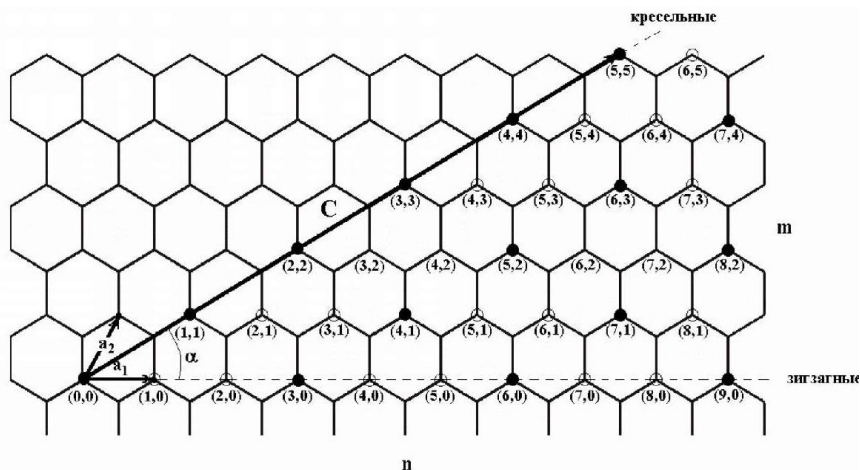


Рис. 4.6. Расположение атомов углерода в графене

Если $n = m$ и хиральный угол составляет 30° , то такая

структура называется структурой типа кресла. Если n или m равны нулю, и хиральный угол равен 0° , то структура называется зигзагообразной. Все остальные нанотрубки с $n \neq m$ имеют хиральные углы в интервале между 0° и 30° . Структуру таких нанотрубок называют хиральной. Она изменяется зеркальным образом при обмене n и m местами. Диаметр одностенных нанотрубок обычно составляет 1,2—1,4 нм.

Электронные свойства одностенных нанотрубок, как и всех упорядоченных твердых тел, определяются их электронной зонной структурой, которая, в свою очередь, зависит от их атомного строения, то есть от соотношения чисел n и m . Расчеты показывают, что трубки с конфигурацией кресла всегда являются металлическими. Это же справедливо для зигзагообразных и хиральных трубок, у которых $n - m = 3i$, где i — целое число. Напротив, зигзагообразные и хиральные трубки с $n - m \neq 3i$ демонстрируют полупроводниковое поведение.

Фундаментальная ширина запрещенной зоны в типичных полупроводниковых нанотрубках составляет от 0,4 эВ до 0,7 эВ. В общем случае она уменьшается с ростом диаметра трубки. В радиальном направлении одностенной трубки имеет место квантовое ограничение. Фактически такие нанотрубки ведут себя как одномерные структуры. Электроны без рассеяния могут перемещаться вдоль них на большие расстояния. Многостенные нанотрубки состоят из нескольких концентрически расположенных одностенных нанотрубок. Как правило, их диаметр составляет 10–40 нм. Связь между трубками внутри многостенной нанотрубки довольно слабо влияет на ее электронную зонную структуру. По статистике большинство многостенных углеродных нанотрубок проявляют металлические свойства, так как даже одной углеродной трубки с металлическими свойствами достаточно для закорачивания всех трубок с полупроводниковым типом проводимости.

Нанотрубки обладают рядом замечательных свойств. Они могут вести себя подобно металлам или полупроводникам; могут проводить электрический ток лучше, чем медь; могут проводить тепло лучше, чем алмаз. По своим механическим характеристикам они конкурируют со многими известными твердыми материалами. Углеродные нанотрубки получают путем испарения углеродных электродов в дуговом разряде, методами лазерного испарения, химического осаждения из газовой фазы. При использовании первых двух методов на электроде или на подложке образуются пучки переплетенных трубок, что затрудняет манипулирование ими. Для последующего исследования и использования нанотрубки отделяют от подложки и друг от друга посредством ультразвуковой обработки в дихлорэтаноле. Образовавшуюся суспензию наносят на кремниевую или покрытую SiO_2 подложку и высушивают. Отбор нанотрубок и их размещение на подложке осуществляют в атомном силовом микроскопе.

В отличие от рассмотренных выше подходов, химическое осаждение из газовой фазы позволяет контролируемым образом формировать углеродные нанотрубки в определенных участках подложки. Для этого газообразное углеводородное соединение, например CH_4 , пропускают над нагретым катализатором, в результате чего оно разлагается на углерод и водород с последующей конденсацией атомов углерода и образованием нанотрубок. Ключевыми факторами здесь являются тип используемого углеводородного соединения, тип катализатора и температура разложения. Многостенные трубки формируют путем каталитического разложения этилена или ацетиленов на железе, никеле или кобальте при 500-700 °С. При таких температурах атомы углерода сначала насыщают металл, а затем, осаждаваясь на его поверхности, выстраиваются в нанотрубки, диаметр которых определяется размером металлических частиц, участвующих в катализе. Сравнительно низкая температура

катализа приводит к несовершенству структуры нанотрубок. Для формирования бездефектных нанотрубок (особенно одностенных) процесс проводят при 900-1000 °С с использованием метана. Из числа углеводородов метан наиболее устойчив к разложению, что важно для предотвращения образования аморфного углерода и загрязнения им катализатора.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 4

1. В чем заключается принцип самоорганизации в объемных материалах?
2. Как образуются нанокристаллиты в неорганических материалах?
3. В чем сущность золь-гель технологии?
4. Как использовать самоорганизацию при эпитаксии для формирования квантовых точек?
5. Что представляет собой пористый Si и каковы его свойства?
6. Как изготовить пористый Al_2O_3 и где его можно использовать?
7. Что представляет собой углеродные нанотрубки и каковы их свойства?

5. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР

5.1. Методы, основанные на использовании сканирующих зондов

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

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов составляет 0,1 – 10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом. Рассмотрим ситуацию, когда к поверхности проводящего электричество образца подведен металлический зонд, на острие которого находится один атом. При расстоянии, сравнимом с межатомным (0,1-0,3 нм), волновые функции электронов, принадлежащих атому зонда и ближайших к нему атомов на поверхности образца, будут перекрываться, обеспечивая, таким образом, благоприятные условия для туннелирования электронов через этот зазор. В квазиклассическом приближении вероятность туннелирования W определяется преимущественно шириной зазора z и приложенным напряжением V :

$$W = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} z \sqrt{2me(U - V)}\right], \quad (5.1)$$

где \hbar - постоянная Планка, m - масса электрона, e - заряд электрона, U - электрический потенциал, характеризующий потенциальный барьер в зазоре между зондом и поверхностью образца.

Туннельный ток через зазор пропорционален вероятности туннелирования. Он экспоненциально зависит от ширины зазора и очень чувствителен к структурным неоднородностям поверхности образца. Поэтому, перемещая зонд вдоль поверхности и контролируя протекающий по нему туннельный ток, можно анализировать топологию поверхности с атомным разрешением.

Металлический зонд, обычно изготавливаемый из вольфрама, закрепляют в держателе, пространственное положение которого регулируется тремя пьезоэлементами с помощью подаваемого на них управляющего напряжения. Зонд подводят к образцу на расстояние, обеспечивающее протекание туннельного тока, и пьезоэлементами, задающими его положение в плоскости образца, сканируют вдоль поверхности.

При этом протекающий туннельный ток системой обратной связи поддерживают постоянным, меняя соответствующим образом приложенное напряжение V . Если электронные свойства (работа выхода) поверхности однородны, то зависимость $V(x,y)$ отражает атомный рельеф поверхности.

Локальное изменение работы выхода, характерное для образцов, состоящих из различных по своим свойствам атомов, учитывается с помощью дополнительной небольшой модуляции ширины зазора между зондом и анализируемой поверхностью. Таким образом, удается не только «увидеть» расположение атомов на поверхности, но и различить области с разным химическим составом. Вертикальное разрешение

при этом достигает 0,01-0,05 нм, а горизонтальное - 0,3 нм.

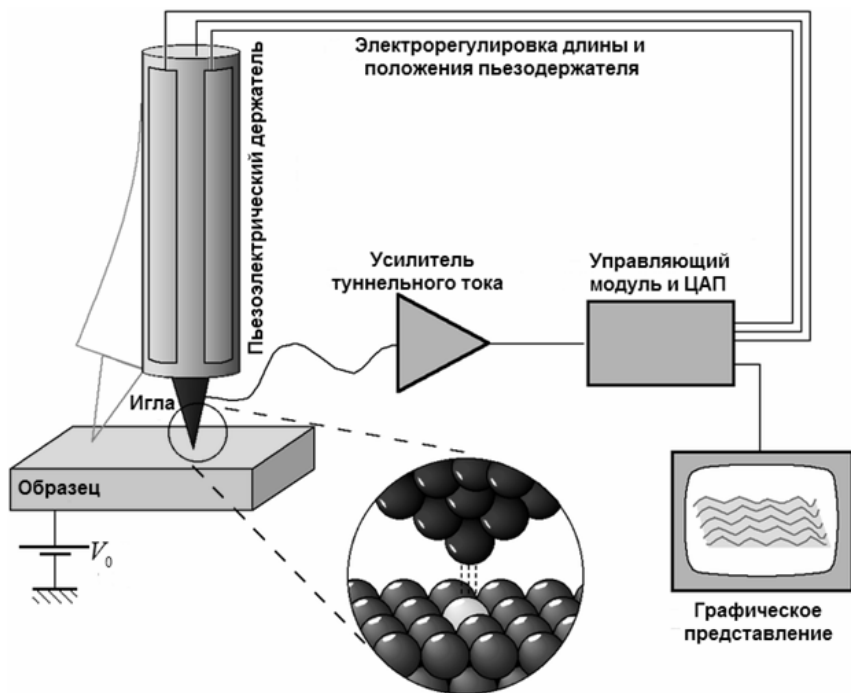


Рис. 5.1. Схема получения изображения с помощью сканирующего туннельного микроскопа

Ограничением метода является требование высокой электропроводности исследуемого материала, что необходимо для протекания достаточного для регистрации туннельного тока.

В атомной силовой микроскопии для анализа поверхности вместо туннельного тока регистрируется сила взаимодействия между зондом и подложкой. Для определения этой силы острый зонд закрепляют на упругой консоли, как показано на рис. 5.2.

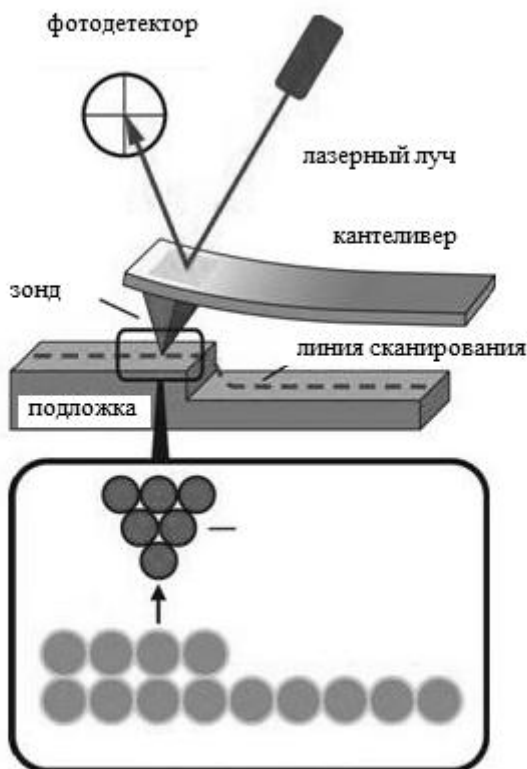


Рис. 5.2. Относительное расположение зонда и подложки в атомном силовом микроскопе (б)

Отклонение консоли пропорционально действующей на нее силе. Это отклонение регистрируется с высокой точностью оптическими (например, посредством лазерной интерференции) или электронными (например, зондом сканирующего туннельного микроскопа) методами. При сканировании зонда вдоль анализируемой поверхности сигнал об отклонении консоли дает информацию о распределении атомных и молекулярных сил по поверхности образца, то есть

о расположении и природе поверхностных атомов.

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

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа:

1. Контактный

При работе в контактном режиме атомно-силовой микроскоп является аналогом профилометра. Остриё кантилевера находится в непосредственном контакте между образцом и поверхностью.

Сканирование осуществляется в режиме постоянной силы, когда система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера. При исследовании образцов перепадами высот порядка единиц ангстрем возможно применять режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между зондом и поверхностью образца. В этом случае кантилевер движется на некоторой средней высоте над образцом. Изгиб консоли ΔZ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности записывается для каждой точки. Изображение в таком режиме представляет собой пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Достоинства метода:

- Наибольшая, по сравнению с другими методами, помехоустойчивость;
- Наибольшая достижимая скорость сканирования;
- Обеспечивает наилучшее качество сканирования поверхностей с резкими перепадами рельефа.

Недостатки метода:

- Наличие артефактов, связанных с наличием латеральных сил, воздействующих на зонд со стороны поверхности;
- При сканировании в открытой атмосфере (на воздухе) на зонд действуют капиллярные силы, внося погрешность в определение высоты поверхности;
- Практически непригоден для изучения объектов с малой механической жёсткостью (органические материалы, биологические объекты).

2. Полуконтактный

При работе в полуконтактном режиме возбуждаются колебания кантилевера. В нижнем полупериоде колебаний кантилевер касается поверхности образца. Такой метод является промежуточным между полным контактом и полным бесконтактом.

Достоинства метода:

- Наиболее универсальный из методов АСМ, позволяющий на большинстве исследуемых образцов получать разрешение 1-5 нм;
- Латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, устранены - упрощает интерпретацию получаемых изображений.

Недостатки метода:

- Максимальная скорость сканирования меньше, чем в контактном режиме.

3. Бесконтактный

При работе в бесконтактном режиме пьезовибратором возбуждаются колебания зонда на некоторой частоте (чаще всего, резонансной). Сила, действующая со стороны

поверхности, приводит к сдвигу амплитудно-частотной и фазово-частотной характеристик зонда, и амплитуда и фаза изменяют значения.

Система обратной связи, как правило, поддерживает постоянную амплитуду колебаний зонда, а изменение частоты и фазы в каждой точке записывается. Однако возможно установление обратной связи путём поддержания постоянной величины частоты или фазы колебаний.

Достоинства метода:

- Отсутствует воздействие зонда на исследуемую поверхность.

Недостатки метода:

- Крайне чувствителен ко всем внешним шумам;
- Наименьшее латеральное разрешение;
- Наименьшая скорость сканирования;
- Функционирует лишь в условиях вакуума, когда отсутствует адсорбированный на поверхности слой воды;
- Попадание на кантилевер во время сканирования частички с поверхности образца меняет его частотные свойства и настройки сканирования "уходят";
- В связи с множеством сложностей и недостатков метода, его приложения в АСМ крайне ограничены.

5.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) - это устройство, в котором изображение от ультратонкого образца (толщиной порядка 0,1 мкм) формируется в результате взаимодействия пучка электронов с веществом образца с последующим увеличением магнитными линзами (объектив) и регистрацией на флуоресцентном экране, фотоплёнке или сенсорном приборе с зарядовой связью (ПЗС-матрице).

В просвечивающей электронной микроскопии электроны

ускоряются до 100 кэВ или выше (до 1 МэВ), фокусируются на тонкий образец (толщиной менее 200 нм) с помощью конденсорной линзовой системы и проходят через образец либо отклоняясь, либо не отклоняясь. Основными преимуществами ПЭМ являются высокое увеличение, в пределах от 50 до 10^6 , и ее способность получать как изображение, так и дифракционную картину с одного и того же образца.

Рассеяние, претерпеваемое электронами во время прохождения через образец, определяет вид получаемой информации. Упругое рассеяние происходит без потерь энергии и позволяет наблюдать дифракционные картины. Неупругие столкновения между первичными электронами и электронами таких неоднородностей образца, как границы зерен, дислокации, частицы второй фазы, дефекты, вариации плотности и т.д., приводят к сложным процессам поглощения и рассеяния, которые ведут к пространственным вариациям интенсивности прошедших электронов. В ПЭМ можно переключаться из режима формирования изображения образца в режим регистрации дифракционной картины путем изменения напряженности поля электромагнитных линз.

Высокое увеличение или разрешение всех просвечивающих электронных микроскопов является результатом малой эффективной длины волны электрона.

Электронно-оптическая схема электронного микро-скопа приведена на рис. 5.3. Источник электронов и система конденсорных линз 1 образуют почти параллельный пучок электронов, освещающий образец О, который находится вблизи объективной линзы 2. Увеличенное объективной линзой изображение I_1 называется первым промежуточным изображением и является объектом для промежуточной линзы 3, образующей второе промежуточное изображение I_2 . Это изображение увеличивается проекционной линзой для формирования окончательного изображения объекта на

флуоресцирующем экране Э или на фотографической пластинке.

При исследовании кристаллических образцов дифракция электронов дает дополнительный вклад в контраст изображения, что резко увеличивает информативность электронно-микроскопических исследований.

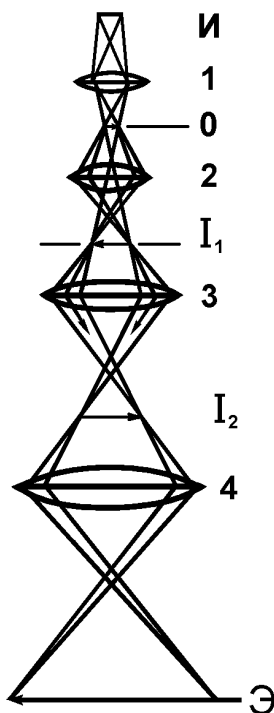


Рис. 5.3. Ход лучей в электронном трансмиссионном микроскопе:

И – источник электронов; О – образец; Э – экран; линзы:

1 – конденсорная;

2 – объективная; 3 – промежуточная; 4 – проекционная

В электронном микроскопе можно реализовать три

основных режима. Если отсечь дифрагированный пучок, а изображение формировать прошедшим пучком, то мы получим режим светлопольного изображения. Второй режим можно реализовать, если пропустить дифрагированный пучок, но отсечь прошедший луч, тогда изображение формируется дифрагированным пучком и называется темнопольным изображением. Третий режим - это микродифракция. В этом случае на экран микроскопа фокусируется дифракционная картина от просвечиваемого участка образца площадью 1 мкм^2 . По характеру и взаимному расстоянию рефлексов микродифракционной картины можно определить структуру изучаемого объекта.

Главным фактором, ограничивающим применение ПЭМ для исследования приборных структур, являются трудности приготовления образцов. Образцы должны быть очень тонкими, иметь плоскопараллельные стороны и чистую поверхность. Поглощение электронов в материалах увеличивается по мере повышения их плотности и атомного номера. Например, при ускоряющем напряжении 80 кВ для исследования методом ПЭМ могут применяться слои алюминия, кремния, германия и золота толщиной соответственно 2; 0,5; 0,15 и 0,05 мкм. При ускоряющем напряжении 200 кВ можно исследовать кремниевые пленки толщиной 1,5 мкм.

Образцы для ПЭМ обычно приготавливаются в виде круглых или прямоугольных фрагментов, внешний диаметр которых соответствует патрону микроскопа (2 мм). Методами динамического химического травления или ионного распыления центр образца контролируемо удаляется до образования отверстия, края которого представляют достаточно тонкую пленку, пригодную для исследований методом ПЭМ.

5.3. Рентгеновский микроанализ

Как просвечивающий, так и растровый микроскопы можно использовать для возбуждения вторичного рентгеновского излучения при облучении поверхности образца электронным пучком. Электронная бомбардировка позволяет получить как непрерывный рентгеновский спектр тормозного излучения, так и характеристические линии, свойственные конкретным материалам мишени. Характеристическое рентгеновское излучение возникает в результате электронных переходов на опустошенные электронной бомбардировкой внутренние (K, L, M,...) атомные оболочки. Зависимость длины волны характеристического рентгеновского излучения от атомного номера элемента приведена на рис. 5.4. Анализ этого излучения позволяет определить химический элемент, являющийся источником излучения, а интенсивность излучения пропорциональна количеству анализируемого элемента.

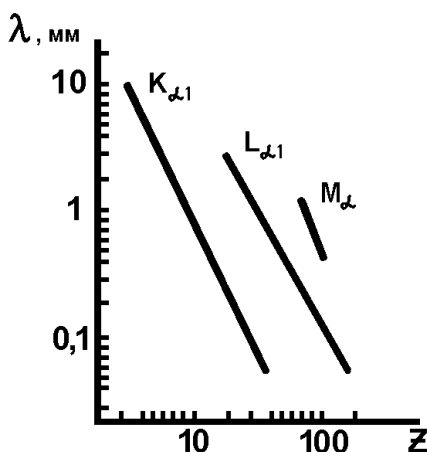


Рис. 5.4. Зависимость длины волны характеристического рентгеновского излучения от атомного номера элемента

Диаметр первичного пучка электронов в современных приборах составляет 0,1-1 мкм, чем и определяется геометрическое разрешение микронного метода в плоскости. Разрешение связано также с чувствительностью рентгеновского детектора и предельными плотностями токов в первичном пучке.

Чем больше энергия первичного пучка, тем выше интенсивность полезного сигнала. Однако при изучении многослойных структур с целью предотвращения эмиссии вторичных рентгеновских лучей из нижних слоев приходится ограничивать энергию первичного электронного пучка интервалом 10-50 кэВ. В этом случае разрешение микронного метода на образцах кремния по глубине составляет 0,5-1,5 мкм.

Чувствительность современных приборов электронно-зондового рентгеновского микроанализа (ЭЗРМА) составляет 0,1% ат для легких элементов и в пределах 0,01-0,005% ат для средних и тяжелых элементов, что в пересчете на предельную концентрацию составляет $\sim 10^{18}$ ат/см³, а по поверхностной плотности – 10^{15} - 10^{14} ат/см².

Метод ЭЗРМА позволяет проводить качественный и количественный химический анализ. Для количественного анализа обычно используется ЭВМ с разработанными программами количественного анализа. У приборов ЭЗРМА и РЭМ многие элементы общие, поэтому эти приборы часто объединяют в один комплекс. При этом во вторичных электронах определяется морфология объекта, в режиме наведенного тока – его электрическая активность, а использование ЭЗРМА дает возможность определить его химический состав.

5.4. Электронная оже-спектроскопия

Электронная оже-спектроскопия (ЭОС) – метод, основанный на анализе энергетического спектра оже-электронов, возбуждаемых при облучении поверхности образца электронным или световым пучком. Обычно используется электронный пучок, а оже-электроны возбуждаются в результате ионизации внутренних электронных оболочек атомов. В соответствии со схемой рис. 5.5 под действием первичного электронного (светового) пучка, обладающего достаточной энергией, происходит ионизация электрона с внутренней, например К-оболочки атома. При заполнении свободного К-уровня электроном с уровня L_1 освобождается энергия, которая не излучается в виде рентгеновского кванта, а передается другому электрону, находящемуся на уровне L_2 , который в качестве оже-электрона покидает анализируемый образец. Рассмотренный процесс является оже-переходом KL_1L_2 .

Кинетическая энергия E_{OE} оже-электрона при таком переходе равна

$$E_{oe} = E_k - E_{L_1} - E_{L_2} - \varphi, \quad (5.2)$$

где E_k, E_{L_1}, E_{L_2} энергии К, L_1 и L_2 -уровней соответственно; φ – работа выхода анализируемого электрона. В это выражение не входит энергия первичного электрона.

Рассмотренный оже-переход KL_1L_2 не является единственным, и могут быть другие варианты оже-переходов. Оже-процесс не может быть реализован в водороде или гелии, так как для его осуществления необходимо наличие трех электронов в оболочке атома. В атомах остальных элементов оже-переходы дают специфические энергии оже-электронов, по которым эти атомы идентифицируются.

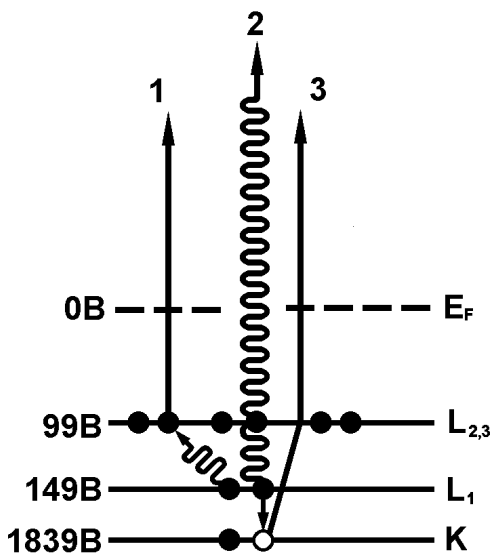


Рис. 5.5. Диаграмма энергетических уровней однократно ионизованного атома кремния. Переходы электронов на освобожденный К – уровень характеризуют процессы: 1 – ЭОС; 2 – РМА; 3 – РФЭС

Первичный электронный пучок, энергия которого обычно лежит в интервале от 2 до 10 кэВ, проникает в образец на малую глубину. Большинство оже-электронов имеют энергию 20-200 эВ и занимают в электронном спектре промежуточное положение между пиками электронов низкой энергии (вторичных электронов) и высокой энергии (отраженных электронов). Глубина зондирования вещества определяется длиной свободного пробега оже-электрона и составляет 0,5-2 нм. Поэтому данные ЭОС позволяют анализировать химический состав поверхностной области.

Пространственное разрешение в плоскости поверхности образца определяется в основном диаметром первичного электронного пучка, который, в свою очередь, зависит от

минимального тока, необходимого для получения полезной информации ($\sim 5 \text{ мА}$). Современные промышленно выпускаемые спектрометры позволяют локализовать пучок электронов до размеров $0,05\text{-}1 \text{ мкм}^2$. Сканирование пучка электронов по поверхности образца позволяет просмотреть в оже-электронах значительные площади с высоким разрешением. Чувствительность метода ЭОС составляет $0,1\text{-}0,01 \text{ \% ат}$. Пороговые поверхностные и объемные плотности исследуемых атомов составляют $5 \cdot 10^{10}\text{-}5 \cdot 10^{12} \text{ ат/см}^2$ и $10^{18}\text{-}10^{19} \text{ ат/см}^3$. Для количественного анализа с использованием ЭОС необходимо проводить калибровку прибора с помощью эталонных образцов, содержащих известное количество анализируемых атомов в матрице такого же состава, что и в случае изучаемых объектов. При химическом анализе слоев, глубина залегания которых превышает глубину выхода электронов ЭОС, выполняют послойное ионно-плазменное травление поверхности. Анализ химического состава в этом случае проводится либо поэтапно после стравливания слоев заданной толщины, либо непрерывно в процессе травления.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 5

1. На каком физическом принципе основан сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)? Каковы его метрологические возможности?
2. Как устроен и на каком принципе работает атомный силовой микроскоп (АСМ)?
3. Каков принцип работы просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и можно ли его использовать в нанoeлектронике?
4. Каков принцип действия и метрологические возможности рентгеновского микроанализа?
5. каков принцип работы Оже-спектрометра?

6. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ НА ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

В электронных приборах используются квантовые ограничения и определяемые ими квантовые свойства носителей зарядов. В большинстве приборов имеются гетеропереходы и структуры в виде квантовых точек, квантовых нитей и двумерного электронного газа, либо в виде многослойных комбинаций (в оптоэлектронных приборах).

Туннелирование электрона через потенциальный барьер - типичный пример проявления его волновых свойств. В низкоразмерных структурах это явление приобретает специфические особенности, связанные с дискретностью переносимого электроном заряда и с квантованием энергетических состояний в таких структурах из-за квантового ограничения. Наиболее характерно эти особенности проявляются в одноэлектронном туннелировании и в резонансном туннелировании.

Туннелирование электронов в низкоразмерной структуре определяется не только характеристиками ограничивающих ее потенциальных барьеров, но и разрешенными энергетическими состояниями для электронов внутри самой структуры. При совпадении уровня Ферми инжектирующего электрода с дискретным уровнем низкоразмерной структуры, ограниченной двумя потенциальными барьерами, имеет место резкое возрастание протекающего через эту структуру туннельного тока. Это явление получило название резонансного туннелирования. Оно приводит к появлению на вольт-амперной характеристике участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением, что чрезвычайно привлекательно для создания твердотельных сверхвысокочастотных генераторов.

Типичными структурами для наблюдения этого эффекта являются квантовые колодцы, ограниченные потенциальными

барьерами конечной длины.

Квантовое ограничение приводит к квантованию энергетических уровней в колодце. В двумерной структуре – квантовой пленке толщиной a – образуется подзона с энергией, соответствующей

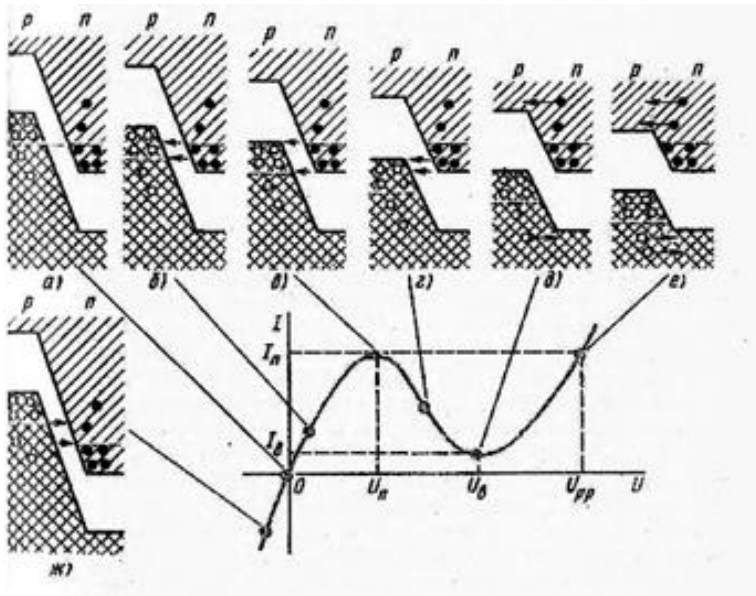
$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2}.$$

Предполагается, что в отсутствие внешнего напряжения она располагается выше уровня Ферми в отделенных барьерами электродах. Электрод, с которого осуществляется инжекция электронов, называют эмиттером, а собирающий электрод – коллектором. При приложении к структуре небольшого внешнего напряжения основное падение напряжения приходится на области барьеров, так как их электрическое сопротивление много больше сопротивления колодца. В них происходит наибольшее искривление энергетических уровней, однако электрический ток через структуру незначителен. С увеличением приложенного напряжения уровень E_1 в колодце понижается, обеспечивая появление туннельного тока через эмиттерный барьер. Туннелирование электронов из колодца в коллектор не вызывает ограничений, так как идет с высокого энергетического уровня на более низкий. Величина туннельного тока становится максимальной при совпадении уровня Ферми в эмиттере и энергетического уровня E_1 в колодце. При этом электроны туннелируют в колодец, сохраняя свою энергию и импульс. Благодаря этому они там не задерживаются и быстро уходят в коллектор. Происходит резонансное прохождение электронов через колодец.

Явление резонансного туннелирования позволяет создавать диоды и транзисторы, работающие с временами переключения, составляющими единицы и десятые доли нс, то есть в диапазоне частот вплоть до нескольких ТГц (10^{12} Гц).

В общем случае резонансно-туннельный диод

представляет собой периодическую структуру, которая состоит из последовательно расположенных квантовых колодцев, разделенных потенциальными барьерами, с электрическими контактами к двум крайним противоположным областям. Рассмотрим работу резонансно-туннельного диода. Ток, протекающий через него, зависит от величины приложенного напряжения. Если приложенное напряжение мало, и энергия электронов, проходящих через потенциальный барьер, меньше энергии дискретного уровня, то прозрачность барьера и, следовательно, протекающий ток будут малы. Ток достигает максимального значения при таких напряжениях, когда энергия электронов равна энергии дискретного уровня. При более высоких напряжениях энергия электронов станет больше энергии дискретного уровня, и прозрачность барьера для электронов уменьшится. При этом ток также уменьшится. Вольт-амперная характеристика резонансного туннельного диода показана на рисунке. Видно, что на вольт-амперной характеристике имеется максимум и участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, что чрезвычайно привлекательно для создания многоуровневых логических элементов, элементов памяти и твердотельных сверхвысокочастотных генераторов.



Энергетическая диаграмма и вольт-амперная характеристика туннельного диода:

а – отсутствии напряжения; б – небольшом прямом напряжении; в – пиковом напряжении; г – напряжении, соответствующем отрицательному дифференциальному сопротивлению; д – напряжении впадины; е – напряжении раствора, вызывающем значительный инжекционный ток; ж – обратном напряжении

Транзисторы на резонансном туннелировании.

Добавление управляющего электрода к резонансно-туннельному диоду превращает его в резонансно-туннельный транзистор и расширяет возможности его применения. Можно также объединить резонансно-туннельный диод с обычным транзистором, чтобы сделать комбинированный прибор. Этот вариант использован для создания резонансно-туннельного биполярного транзистора и резонансно-туннельного транзистора на горячих электронах. Резонансно-туннельный

биполярный транзистор представляет собой биполярный транзистор с резонансно-туннельной структурой, встроенной в области перехода эмиттер–база или в базе. Похож на него и резонансно-туннельный транзистор на горячих электронах, у которого резонансно-туннельная структура встраивается в эмиттер.

Кроме названных приборов имеются и транзисторные структуры, представляющие собой управляемые затвором резонансно-туннельные диоды. Затворы в них создают в виде барьеров Шоттки или р-п-переходов вокруг эмиттера для внешнего управления условиями резонанса тока в диоде.

Наиболее важными особенностями рассмотренных нанoeлектронных приборов на туннельных эффектах являются их расширенные, по сравнению с традиционными приборами, функциональные возможности, связанные с уникальностью вольт–амперных характеристик, и высокое быстродействие. Благодаря им эти приборы играют важную роль в разработке сверхбыстродействующих интегральных микросхем со сверхвысокой степенью интеграции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 6

1. В чем заключается резонансное тунелирование и на каких структурах оно наблюдается?
2. В чем преимущество диода с резонансным тунелированием перед обычным туннельным диодом?
3. Как устроен управляемый затвором резонансно-туннельный диод?

7. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СТРУКТУРА 3D-НАНОКОМПОЗИТОВ

Как было показано выше, переход от микроскопических к нанометровым размерам может привести к появлению новых физико-химических свойств объекта. Например, металлооксидные твердотельные датчики газов реагируют изменением электропроводности на адсорбционные взаимодействия различных газов с их поверхностными состояниями. Поэтому, увеличивая долю поверхностных атомов по отношению к количеству в объеме кристаллических зерен, мы можем повысить эффективность адсорбционных процессов.

Газосенсорные аморфные пленки SnO_2 кристаллизуются в результате длительного отжига на воздухе при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и в результате обладают поликристаллической структурой с размером зерен 2- - 50 нм. Если решить проблему изготовления поликристаллов размером 5 – 10 нм, то можно ожидать существенного изменения газочувствительных свойств. По физическим свойствам SnO_2 – широкозонный полупроводник ($\Delta E_g \sim 3,5$ эВ), при синтезе пленок из-за дефицита кислорода это полупроводник *n*-типа проводимости.

Рассмотрим пример изготовления, свойства и применение тонких пленок, содержащих 3D наноконпозиты. Металлооксидные пленки изготавливались методом магнетронного распыления соответствующих мишеней. Метод магнетронного распыления на постоянном токе заключается в распылении мишени из металлического олова в атмосфере смеси газов: рабочего – аргона и реактивного – кислорода. Распыление мишени-катода происходит за счет бомбардировки ее поверхности положительными ионами. Генератором ионов является плазма тлеющего разряда, возникающая в атмосфере смеси газов при подаче напряжения на электроды. Выбитые из мишени в результате ионной бомбардировки частицы образуют поток наносимого

материала, который осаждается в виде тонкой пленки на подложках, расположенных на некотором расстоянии от мишени. Замкнутое магнитное поле локализует разряд вблизи поверхности мишени, что приводит к значительному увеличению скорости напыления.

Ранее нами было показано, что композиты металлооксидов на основе двуокиси олова позволяют формировать структуры с размерами кристаллов 5 – 10 нм.

Для напыления пленок оксида олова, легированных оксидом кремния и циркония, использовались сплавная и составная мишени.

Сплавная мишень из олова 99,98 % чистоты готовилась плавкой в вакууме. Мишень подвергалась шлифовке с двух сторон, припаивалась к водоохлаждаемому основанию и устанавливалась в позицию распыления.

Составная мишень для напыления пленок-композитов на основе диоксида олова с добавкой двуокиси кремния представляла собой сплавную мишень чистого олова с закрепленными на ее поверхности 5 пластинами из кварца толщиной ~ 2 мм и шириной ~ 9 мм, расстояние между которыми изменялось от 10 мм на одном краю мишени до 44 мм на другом (рис. 7.1).

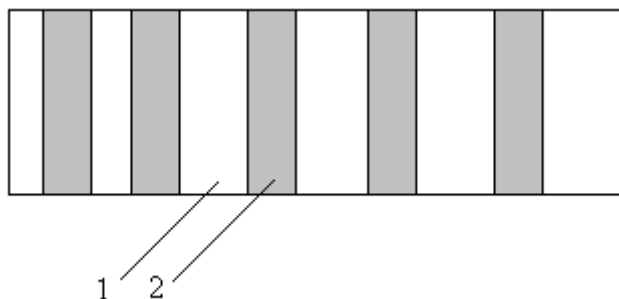


Рис. 7.1. Макет составной мишени из сплавного основания металлического олова (1) с пластинами из монокристаллического кварца (2)

После напыления на стеклянные подложки пленки

были аморфными и для их кристаллизации использовался изотермический отжиг на воздухе при $T = 500$ °С в течение нескольких часов.

7.1. Рентгеновский микроанализ

Метод рентгеновского микроанализа позволяет успешно решать задачу определения атомного состава металлооксидных композитов. Как просвечивающий, так и растровый микроскопы можно использовать для возбуждения вторичного рентгеновского излучения при облучении поверхности образца электронным пучком. Электронная бомбардировка позволяет получить как непрерывный рентгеновский спектр тормозного излучения, так и характеристические линии, свойственные конкретным материалам мишени. Характеристическое рентгеновское излучение возникает в результате электронных переходов на опустошенные электронной бомбардировкой внутренние (K, L, M,...) атомные оболочки. Анализ этого излучения позволяет определить химический элемент, являющийся источником излучения, а интенсивность излучения пропорциональна количеству анализируемого элемента.

Для исследования состава используется количественный рентгеновский микроанализ. Суть метода заключается в сравнении интенсивностей рентгеновского излучения на образце и эталоне. Интенсивность рентгеновского излучения конкретных элементов в образце и в эталоне измеряется одним и тем же детектором, причем энергия первичного пучка электронов E_0 , ток электронного пучка и угол между поверхностью образца и направлением измеряемого рентгеновского излучения (угол выхода) поддерживается постоянным. В первом приближении отношение измеренных интенсивностей будет соответствовать концентрации конкретного элемента. Для того, чтобы получить отношение генерируемых интенсивностей рентгеновского излучения, необходимо провести коррекцию на эффекты: различие в рассеянии и торможении электронов в образце и эталоне; поглощение

рентгеновского излучения; эффект флуоресценции.

Рентгеновский микроанализ образцов осуществляется на приборе JXA-840 в следующем режиме работы: ускоряющее напряжение (10 – 15) кэВ, диаметр пучка ~1 мкм, точность определения элементного состава ~ 0.1 ат. %.

Точность количественного рентгеноспектрального микроанализа 0,1 ат. % относится к определению количества легирующих добавок кремния и циркония. Точность определения количества атомов кислорода в пленке SnO₂ составляла 0,8 ÷ 1,1 ат. % и уменьшалась с увеличением атомов кислорода в пленке.

На рис. 7.2 и 7.3 приведено измеренное распределение элементов Sn и Si; Sn и Zr и рассчитанное распределение O₂ вдоль составной мишени (рис. 7.1).

7.2. Морфология поверхности пленок-композитов на основе SnO₂

Морфология поверхности отожженных пленок изучалась с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) FemtoScan-001 в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Все обработки и анализ изображения поверхности осуществлялись с помощью пакета специальных программ FemtoScan Online, разработанного Центром перспективных технологий МГУ. АСМ-исследования дали похожие картины морфологии и распределения размера зерна во всех образцах с различными примесями. Как показали результаты исследований, пленки-композиты обладают структурой со средним размером зерна от 5 до 45 нм, и размеры зерен уменьшаются при увеличении процентного содержания примесей оксидов металлов.

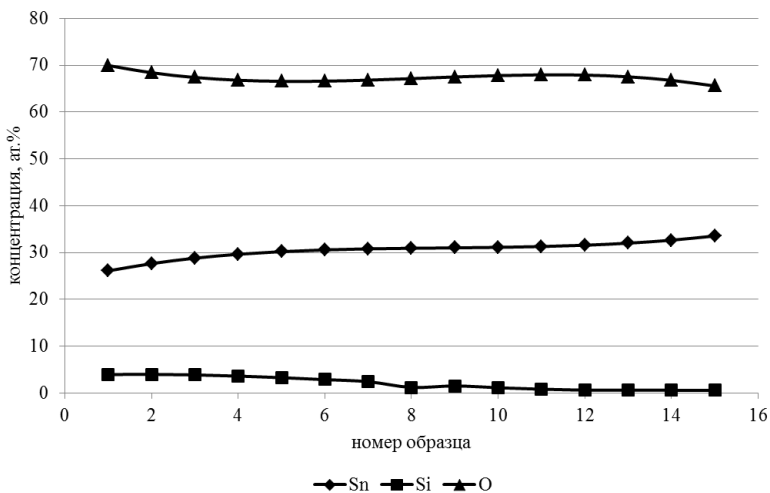


Рис. 7.2. Содержание Sn, Si и O в пленках-композитах Sn-Si-O по данным рентгеновского микроанализа

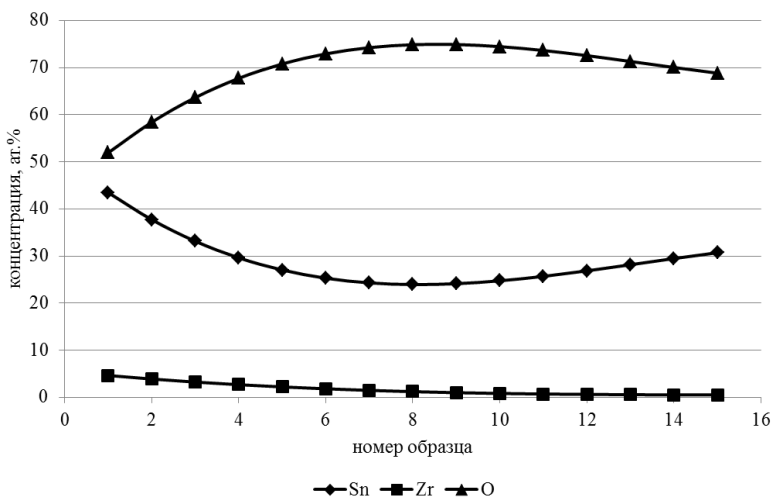


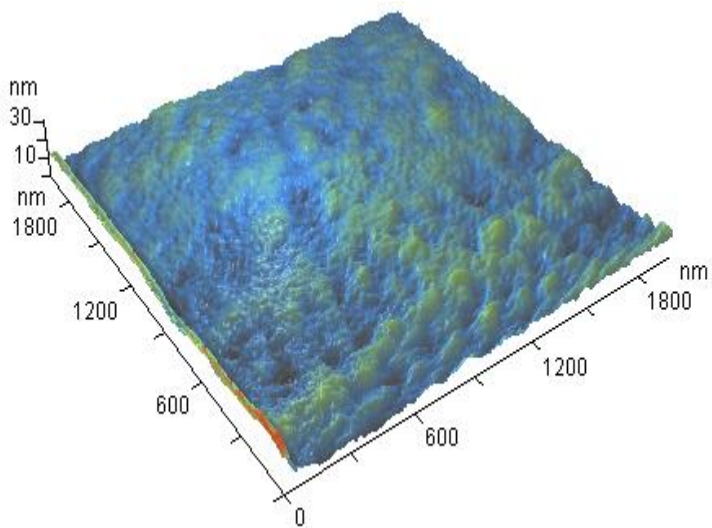
Рис. 7.3. Содержание Sn, Zr и O в пленках-композитах Sn-Zr-O по данным рентгеновского микроанализа

На рис. 7.4 и 7.5 приведены типичные изображения поверхности пленок-композитов на основе SnO_2 с добавками кремния. Из анализа АСМ-изображений поверхности пленки-композита на основе SnO_2 с разным содержанием примесей оксидов видно, что увеличение концентрации добавки кремния ведет к уменьшению среднего размера зерна пленки-композита.

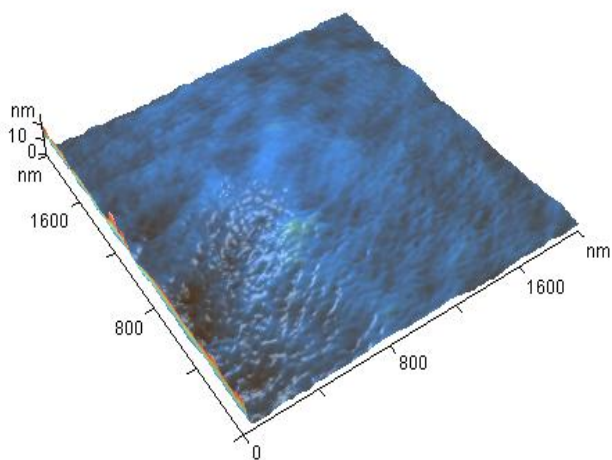
На рис. 7.6 и 7.7 приведены типичные изображения поверхности пленок-композитов на основе SnO_2 с примесью циркония.

Из приведенных данных следует, что размер зерна в пленках-композитах с максимальным количеством примесей Si (3,9 ат. %) и Zr (4,6 ат. %) составляет значения меньшие, чем в пленках-композитах с минимальным количеством примесей. Средний размер зерна для пленок-композитов с добавкой кремния лежит в интервале от 10 до 5 нм, для пленки-композита с добавкой циркония в интервале от 40 до 10 нм (см. также рис. 7.8).

Из анализа АСМ-изображений видно, что средний размер зерна для Sn-Zr (4,6 ат. %)-O составляет 10 нм, что подтверждается картиной микроструктуры на рис. 8.6, полученной с помощью просвечивающего электронного микроскопа HRTEM Philips Tecnai. Таким образом, с увеличением концентрации содержания кремния в пленках-композитах уменьшается размер зерна. С уменьшением размера зерна пленки-композита увеличивается площадь поверхности, контактирующая с газовой фазой, отнесенная к толщине слоя, что способствует улучшению газочувствительных свойств.

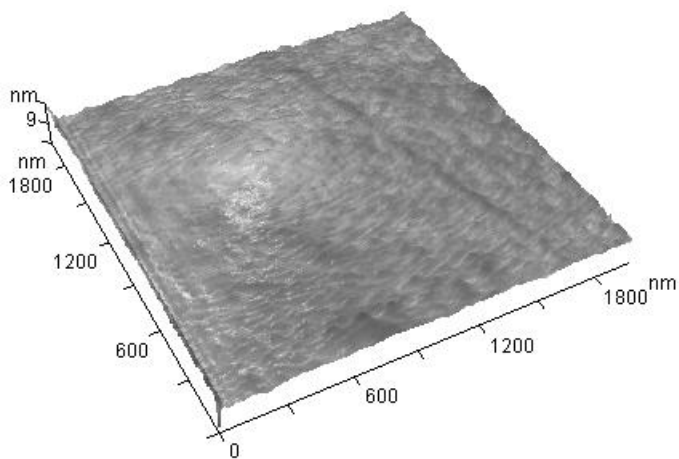


а

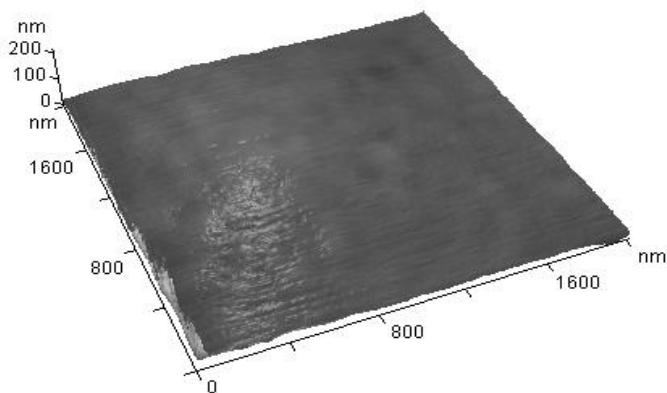


б

Рис. 7.4. АСМ изображения поверхности пленки-композита Sn-Si-O: а – 0,55 ат. % Si, б – 0,88 ат. % Si

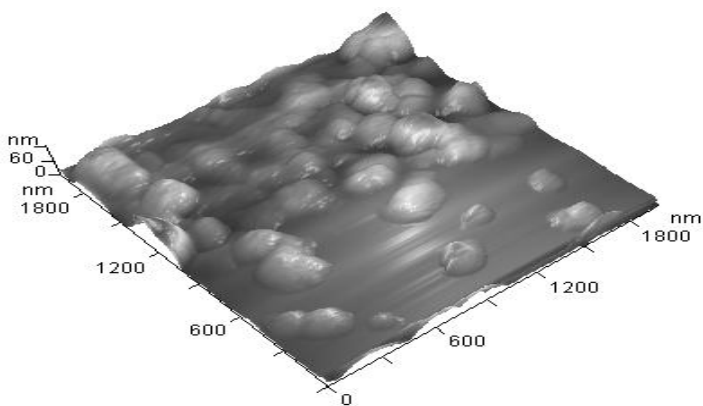


В

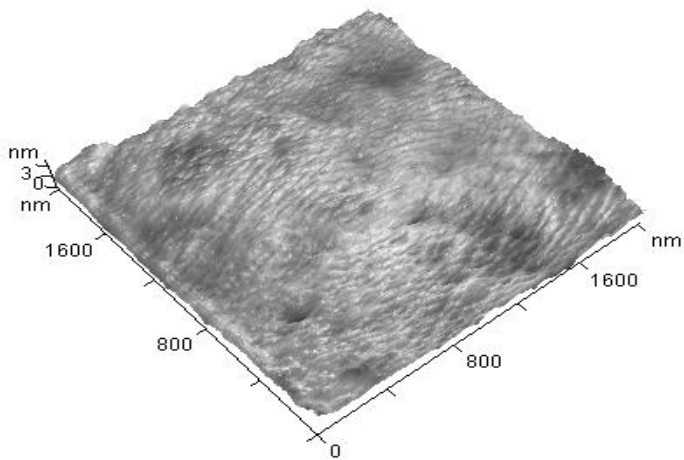


Г

Рис. 7.5. АСМ изображения поверхности пленки-композита Sn-Si-O: в - 3 ат. % Si, г - 3,9 ат. % Si (продолжение)



а



б

Рис. 7.6. АСМ изображение поверхности пленки-композиата Sn-Zr-O а – 0,4 ат. % Zr, б – 0,8 ат. % Zr

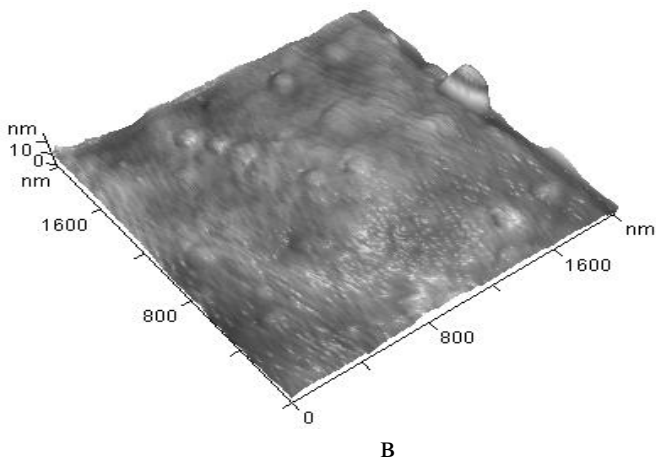


Рис. 7.7. АСМ изображение поверхности пленки-композита Sn-Zr-O в – 4,6 ат. % Zr (продолжение)

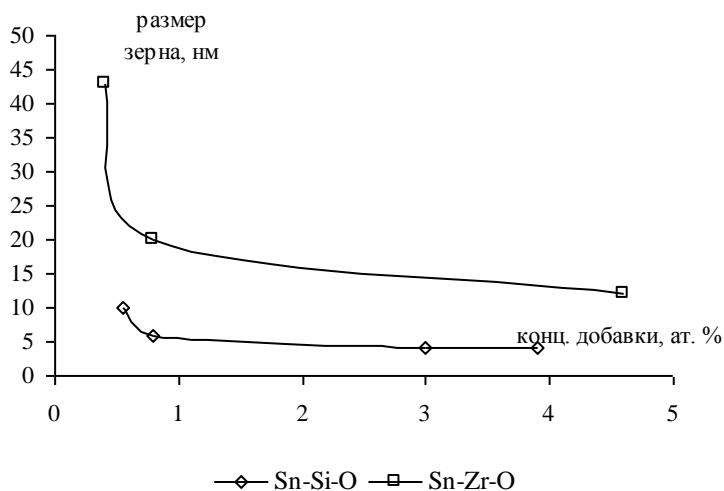


Рис. 7.8. Зависимость среднего размера зерна от концентрации добавки в пленках-композитах на основе диоксида олова

На рис. 7.9 видны отдельные зерна SnO_2 тетрагональной симметрии с плоскостью (110) в плоскости рисунка. Размер этих зерен в среднем ~ 5 нм, а из межплоскостных расстояний атомов, видимых на фотоснимке, можно определить параметр c кристаллической решетки. Расчеты показали, что $c = 0,351$ нм, что соответствует кристаллу SnO_2 .

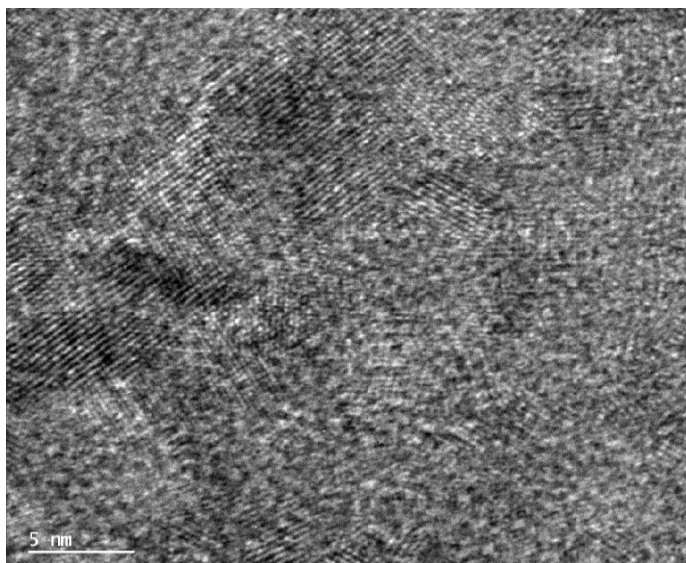


Рис. 7.9. Микроструктура Sn-(4,6 ат.%) Zr-O

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 7

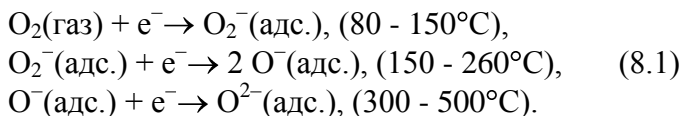
1. Описать методику реактивного магнетронного напыления наноструктурированных пленок.
2. Какими методами можно определить элементный состав исследуемых образцов?
3. Как зависит морфология поверхности пленки от её элементного состава?

8. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 3D-НАНОКОМПОЗИТОВ И ПРИБОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

8.1. Механизмы газовой чувствительности полупроводниковых слоев диоксида олова

В адсорбционных процессах на поверхности металлооксидного полупроводника следует различать взаимодействие между восстановительными и окислительными газами. Окислительные газы - это атомы кислорода, азота и его соединений типа NO_x (NO или NO_2), простейшие свободные радикалы (CH_2 , CH_3 , C_2H_5 , OH , NH , NH_2 и другие), которые при адсорбции на поверхности металлооксидного полупроводника действуют как акцепторы. Восстановительные газы - это атомы водорода, углекислый газ, метан, бутан, действующие как доноры электронов. Поэтому в полупроводниках n-типа первые уменьшают проводимость (концентрацию электронов и эффективную подвижность), увеличивают работу выхода электронов, а вторые вызывают те же эффекты, но обратные по знаку изменения. При адсорбции на образцах p-типа для акцепторных молекул обнаружен рост электропроводности (увеличение концентрации дырок и их подвижности), а для донорных молекул наблюдается уменьшение электропроводности.

Основным компонентом воздуха является кислород, и при измерении концентрации газов в воздухе важно исследование взаимодействия пленок металлооксидных полупроводников с кислородом. На поверхности полупроводника в зависимости от рабочей температуры образца находится химически сорбированный кислород в форме ионов O_2^- , O^- , O^{2-} . Переход от одной формы к другой различается температурой и видом реакции:



Температурные интервалы существования различных форм хемосорбированного кислорода весьма приблизительны.

Точно неизвестно в какой форме хемосорбируется кислород на поверхности оксидов: в форме ионов O_2^- , O^- или O^{2-} , но следует отметить, что форма O^{2-} не может быть стабильной на поверхности, если не вступает немедленно в реакцию или не захватывается кислородной вакансией.

Адсорбированный кислород заполняет поверхностные состояния, которые располагаются ниже уровня Ферми в полупроводнике n-типа и, следовательно, с большей вероятностью заняты электронами. Возникающий отрицательный поверхностный заряд вызывает искривление зон вверх, то есть обеднение подвижными носителями (электронами) и, следовательно, уменьшение поверхностной проводимости образца.

Хемосорбированные атомы или молекулы имеют энергии связи, которые соответствуют энергиям связи в химических соединениях. Они отличаются от химически связанных частиц только за счет их подвижности на поверхности адсорбента.

Пленка диоксида олова SnO_x - полупроводник n-типа, что объясняется многовалентностью катиона олова и нестехиометричностью ее состава ($x \cong 1,85 \div 2$). Это означает, что пленка содержит примерно 85 % SnO_2 и 15 % SnO . Ион Sn^{2+} с двумя избыточными электронами действует в решетке Sn^{4+} как донор: $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}$. Когда электроотрицательные молекулы, такие как кислород или NO_x (NO или NO_2), достигают поверхности полупроводника, а их сродство к электрону больше работы выхода W_ϕ , они стремятся получить электрон из зоны проводимости полупроводника и

хемосорбируются на поверхности. При дальнейшей адсорбции поверхность заряжается все более отрицательно, а в объеме полупроводника образуется положительно заряженный слой. В результате адсорбции акцепторных молекул типа O_2 или NO_x энергетические уровни изгибаются вверх, работа выхода из полупроводника n-типа увеличивается, а поверхность обедняется свободными носителями (рис. 8.1).

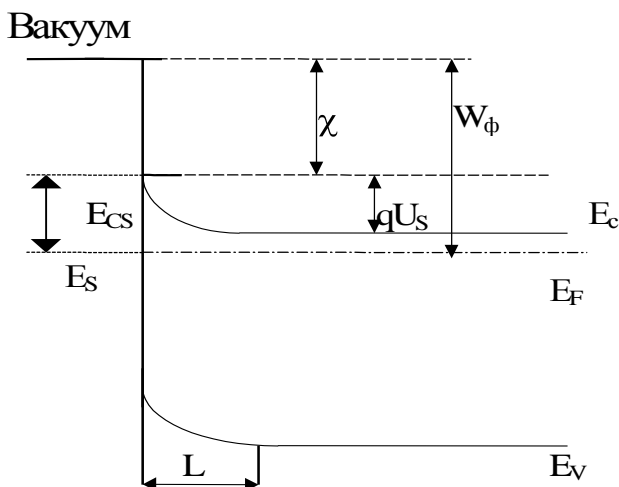


Рис. 8.1. Влияние хемосорбции электроотрицательных молекул на состояние полупроводника n-типа с акцепторными поверхностными состояниями E_s :

W_ϕ - работа выхода электрона из полупроводника;

U_s - максимальная величина барьера Шоттки;

E_F - уровень Ферми; χ - сродство полупроводника к электрону; L - ширина обедненной области; E_c - зона проводимости; E_v - валентная зона

Вопрос о механизме изменения электропроводности оксидного полупроводника под влиянием адсорбции донорных частиц, в частности молекул горючих и восстановительных газов, на сегодняшний день окончательно не решен. Существует целый ряд поверхностных и объемных процессов, вызываемых адсорбцией таких газов, протекание которых приводит к изменению электропроводности адсорбента. В зависимости от природы адсорбента, условий его приготовления, а также от режима и условий протекания адсорбции тот или иной процесс или реакция будут определять изменение электропроводности и могут быть выбраны в качестве базового механизма работы сенсора. В настоящее время принято считать, что детектирование восстановительных и горючих газов посредством полупроводниковых оксидов осуществляется благодаря протеканию одного из трех возможных процессов.

1. Восстановительные газы, взаимодействуя с адсорбированным в заряженной форме кислородом O_S^- , образуют продукт, легко отдающий электрон в зону проводимости и быстро десорбирующийся по типу реакции:



где $R(g)$ - восстановительный газ; $B(g)$ - газообразный продукт.

Например, $2 CO + O_2^- \rightarrow 2 CO_2 + e^-$ или $2 H_2 + O_2^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$.

В случае полупроводника n-типа электропроводность адсорбента возрастает.

2. Восстановительный газ самостоятельно действует как донор электронов. Адсорбированные молекулы инжектируют электроны в зону проводимости и тем самым увеличивают электропроводность по типу реакции:



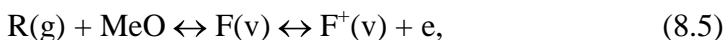
где R_S - адсорбированные молекулы газа.

Например, $CO \rightarrow CO^+ + e^-$ или $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$.

3. Восстановительные или горючие газы благодаря участию в окислительно-восстановительных реакциях оказывают влияние на стехиометрию оксида и, следовательно, на концентрацию стехиометрических дефектов, обычно определяющих примесную электропроводность адсорбента по типу реакции:



или



где $F(v)$ - объемный F - центр, пустой металлоидный узел с локализованным около него электроном.

Реакция (8.2) восстановительных газов с хемосорбированным кислородом, присутствующим на поверхности адсорбента, является наиболее вероятным механизмом для хемосорбционного отклика полупроводниковых сенсоров для определения различных газов в воздухе. В области умеренных температур главный вклад в изменение электропроводности будет давать процесс по типу реакции (8.3). Эффекты изменения электропроводности адсорбента, обусловленные восстановительными процессами типа реакций (8.4) и (8.5), наименее привлекательны в плане создания на их основе сенсоров соответствующих восстановительных газов, что связано с необратимостью указанных процессов и обусловленной этим возможностью достаточно быстрого появления невоспроизводимости результатов измерений.

Хемосорбция кислорода в полупроводнике SnO_2 n-типа связана с переносом электрического заряда от диоксида олова к поверхностным состояниям кислорода, и O^- является доминирующим хемосорбирующим состоянием в температурном интервале 150 - 260°C. При взаимодействии, например, паров этилового спирта (горючий газ) с поверхностью металлооксидного полупроводника электроны зоны проводимости включаются в реакцию, и

хемосорбированный ион кислорода O^- является переходным состоянием.

Существует модель проводимости для поликристаллических пленок SnO_2 со средним размером зерна менее 50 нм, основанная на предположении о том, что вакансии кислорода являются центрами для хемосорбции атмосферного кислорода. В интервале рабочих температур газовых датчиков 200 - 500°C механизм химической чувствительности обусловлен реакциями между хемосорбированным кислородом и восстановительными газами. Характерными особенностями этой модели являются:

1) диоксид олова - широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,5 эВ, его n-тип проводимости в чистом виде обусловлен присутствием в объеме кислородных вакансий;

2) поверхностные кислородные вакансии диоксида олова играют роль центров хемосорбции для атмосферного кислорода. Кислород, хемосорбированный на поверхности SnO_2 , захватывает электроны с донорных уровней, индуцируя истощение поверхностных уровней по сравнению с объемными состояниями;

3) при помещении SnO_2 в атмосферу исследуемого газа происходит взаимодействие последнего с адсорбированным кислородом. Действие газа заключается в уменьшении концентрации хемосорбированного кислорода, далее происходит эмиссия электронов, приводящая к увеличению проводимости.

Таким образом, электроны, приводящие к изменению проводимости пленки, поставляются не адсорбированным газом, а кислородом, предварительно адсорбированным на поверхности.

8.2. Влияние размера зерна в поликристаллических пленках диоксида олова на механизм газовой чувствительности

При анализе механизмов изменения электропроводности в поликристаллических пленках SnO_2 необходимо учитывать очень много различных факторов. Газовая чувствительность металлоксидного полупроводника сильно зависит от размеров зерна в пленке и ее микроструктуры. На поверхности поликристаллического полупроводникового оксида образуется обедненный электронами поверхностный слой (ОПЗ) глубиной L , где L определяется дебаевской длиной экранирования L_D и величиной поверхностного потенциала.

Дебаевская длина описывается выражением [8]:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon kT}{nq^2} \right)^{1/2}, \quad (8.6)$$

где k - постоянная Больцмана; ϵ - диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 - электрическая постоянная; e - заряд электрона; T - температура; n - концентрация основных носителей заряда.

Дебаевская длина L_D зависит от температуры. Толщина области пространственного заряда обычно связана с дебаевской длиной соотношением:

$$L = L_D \left(\frac{2eV_s}{kT} \right)^{1/2}, \quad (8.7)$$

где eV_s - поверхностный потенциал; kT - тепловая энергия.

В основном $L \cong 2L_D$ независимо от величины температуры при условии, что $eV_s \ll kT$.

Зерна размером D , входящие в состав

поликристаллической пленки металлоксидного полупроводника, могут контактировать между собой через границы зерен, через узкие каналы между зёрнами или же контакт осуществляется в основном через узкие перешейки и в отдельных местах через границы зерен (рис. 8.2).

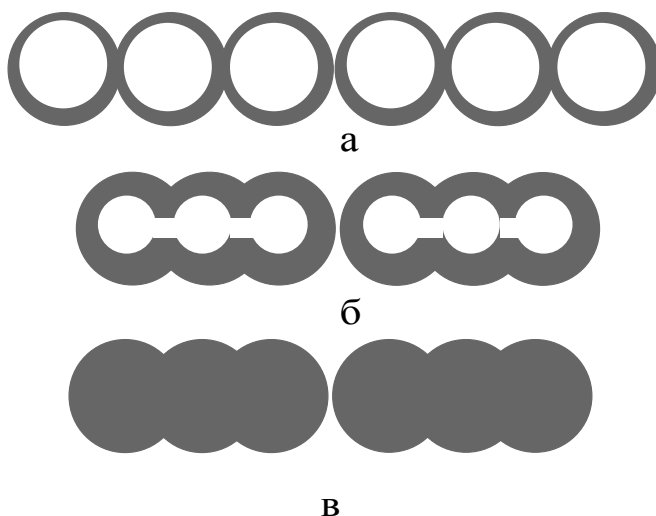


Рис. 8.2. Схематические модели изменения проводимости металлоксидного полупроводника, основанные на влиянии размера зерна /34/: а - зернограничная модель ($D \gg 2L_D$); б - модель “бутылочного горла” ($D \geq 2L_D$); в - модель ультрамалых частиц ($D < 2L_D$). Заштрихована область пространственного заряда

В зависимости от соотношения размера зерна (D) и толщины области пространственного ($L \cong 2L_D$) различают три модели электрической проводимости и соответствующие им механизмы газовой чувствительности металлоксидных

полупроводников:

а) зернограничная модель ($D \gg 2L_D$) присуща толстым пленкам, с высокой концентрацией носителей зарядов, сопротивление пленки определяется сопротивлением зернограничных контактов;

б) модель “бутылочного горла” ($D \geq 2L_D$) присуща пленкам средней толщины, проводимость осуществляется в основном каналами между зернами и частично границами зерен, сопротивление пленки определяется в основном сопротивлением каналов;

в) модель ультрамалых частиц ($D < 2L_D$) присуща тонким пленкам, электронная проводимость осуществляется зерном в целом, сопротивление пленки определяется объемом зерна.

8.3. Газовая чувствительность пленок-композитов на основе диоксида олова

Исследовалась газовая чувствительность пленок-композитов на основе диоксида олова с добавками оксидов кремния и циркония.

Для этого исследовалась температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок-композитов в чистом воздухе R_B и в парах этанола, ацетона, формальдегида, пропанола в воздухе R_G . По полученным результатам строилась зависимость газовой чувствительности $S_g = R_B/R_G$ от температуры и определялась максимальная температура газовой чувствительности.

Температурные зависимости газовой чувствительности для пленки-композита Sn-(3,9 ат.%)Si-O представлены на рис. 8.3. Размер зерна SnO_2 составляет ~ 5 нм. Из температурной зависимости определяют температуру максимальной газовой чувствительности (T_{\max}). Например, $T_{\max} = 180$ °С при присутствии формальдегида в воздухе, T_{\max}

= 180 °С при присутствии пропанола в воздухе, $T_{\max} = 180$ °С при присутствии этанола в воздухе, $T_{\max} = 140$ °С при присутствии ацетона в воздухе.

Таким образом, экспериментально получая температурные зависимости газовой чувствительности, определяем температуры максимальной чувствительности к парам этанола, ацетона, формальдегида, пропанола в воздухе для набора образцов пленок-композитов на основе диоксида олова с различным содержанием добавки. Представим полученные в ходе эксперимента данные о температуре максимальной газовой чувствительности в зависимости от концентрации кремния в пленках-композитах.

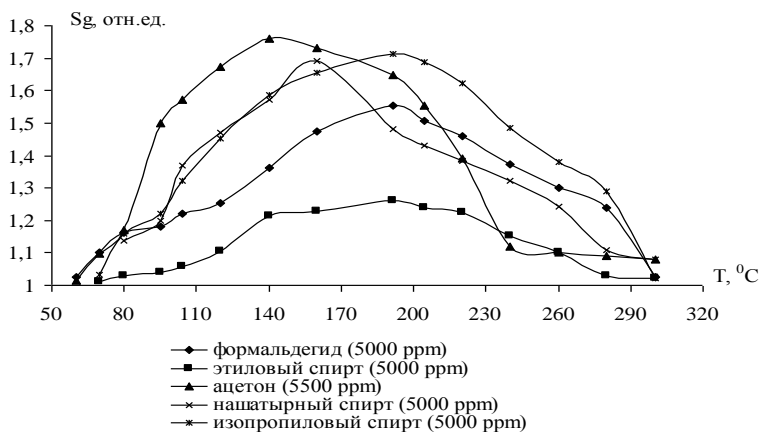


Рис. 8.3. Температурные зависимости газовой чувствительности пленки-композита Sn-(3,9 ат.%)Si-O

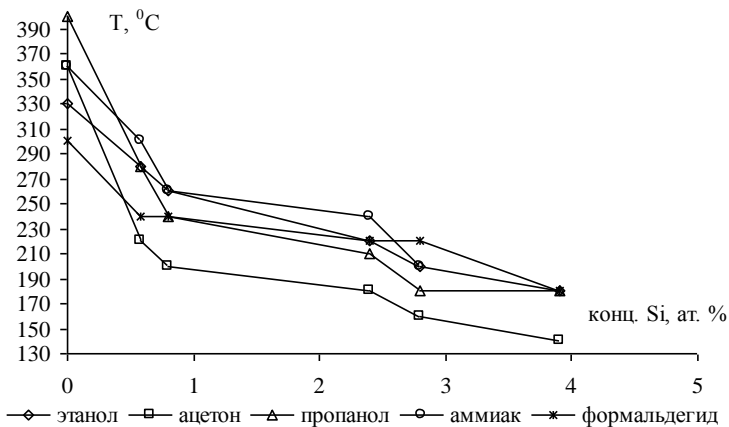


Рис. 8.4. Зависимость температуры максимальной газовой чувствительности к парам этанола, ацетона, пропанола, аммиака, формальдегида в воздухе от процентного содержания Si в пленках SnO₂

Температура максимальной газовой чувствительности в присутствии паров этанола, пропанола, ацетона, формальдегида в воздухе пленок-композитов Sn-Si-O снижается с увеличением процентного содержания кремния. Например, при увеличении концентрации кремния в пленках-композитах уменьшается температура максимальной газовой чувствительности при присутствии этанола от 330 °C для диоксида олова без добавки до 180 °C для пленки-композита Sn-(3,9 ат.%)Si-O.

Кроме того, очевидно, что температура максимальной газовой чувствительности пленок к исследуемым газам различная. Например, температура максимальной чувствительности к парам ацетона в воздухе уменьшается для пленки Sn-(0,5 %) Si-O в 1,63 раз, для Sn-(0,8 %)-Si в 1,8 раз, для Sn-(2,8 %)-Si-O в 2,25 раз, для Sn-(3,9 %)-Si-O в 2,57 раз

по сравнению с диоксидом олова без добавки. А температура максимальной чувствительности к парам формальдегида в воздухе уменьшается для пленки Sn-(0,55 %)- Si-O в 1,25 раз, для Sn-(0,8 %)-Si-O в 1,25 раз, для Sn-(2,8 %)-Si-O в 1,36 раз, для Sn-(3,9 %)-Si-O в 1,66 раз по сравнению с диоксидом олова без добавки. Этот эффект можно использовать для улучшения газовой селективности.

Таким образом, уменьшение до 5 нм размеров зерна в пленке SnO₂ с добавкой SiO₂ приводит к заметному снижению температуры реакции газов-восстановителей с поверхностными состояниями SnO₂, т.е. наблюдается «размерный» эффект.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 8

1. Какие существуют модели механизмов газовой чувствительности полупроводниковых пленок?
2. Как влияет размер зерен на величину газовой чувствительности?
3. Как влияет размер зерен на активность поверхностных состояний?
4. В чем проявляется размерный эффект в наноструктурированных пленках SnO₂?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учебное пособие содержит краткие сведения, ознакомившись с которыми, читатель может усвоить более сложный материал, содержащийся в приведенном списке литературы.

Нанотехнологии, физика и применение низкоразмерных структур продолжают развиваться. Совсем недавно двум ученым российского происхождения была присуждена Нобелевская премия за исследования графена – двумерной углеродной пленки, обладающей уникальными электрофизическими свойствами. Применение графена в микро- и наноэлектронике приведет к созданию принципиально новых приборов. Перспективными объектами являются пленки Ленгмюра-Блоджетта, пленки и низкоразмерные структуры органических полупроводников, металлооксидов и чистых металлов. Можно с уверенностью сказать, что нанотехнологии, которые уже достигли впечатляющих успехов, будут прогрессировать дальше и нас ожидают в ближайшие годы новые открытия, приборы и устройства.

Таким образом, данное учебное пособие является только первым шагом на пути познания новых физических явлений в наноразмерных объектах и структурах, которые будут определять в ближайшее время дальнейшее развитие наших научных и технических представлений о физических процессах в твердых телах и их практическом применении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Драгунов, В.П. Основы наноэлектроники [Текст]/ В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. – М.: Лотос, 2006. – 332 с.
2. Борисенко, В.Е. Наноэлектроника [Текст]/ В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, Е.А. Уткина. – М.: Бином, 2009. – 187 с.
3. Игнатов, А.Н. Микросхемотехника и наноэлектроника: учеб. пособие [Текст]/ А.Н. Игнатов. – СПб.: Лань, 2011. – 528 с.
4. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию [Текст]/ Н. Кобаяси. – М.: Бином, 2005. – 134 с.
5. Пул, Ч. Нанотехнологии [Текст]/ Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
6. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст]/ А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
7. Физика низкоразмерных систем [Текст]/ А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин и др. – СПб.: Наука, 2001. – 160 с.
8. Нанотехнологии в электронике [Текст]/ под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 446 с.
9. Рамбиди, Н.Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютеры [Текст]/ Н.Г. Рамбиди. – М.: Физматлит, 2007. – 256 с.
10. Мансури, Г.А. Принципы нанотехнологии [Текст]/ Г.А. Мансури. – М.: Научный мир, 2008. – 320 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Структура и физические свойства точечных, линейных и двумерных нанобъектов	5
1.1. Фундаментальные явления	6
1.2. Квантовое ограничение	7
1.3. Баллистический транспорт носителей заряда	13
1.4. Туннелирование носителей заряда	14
2. Элементы низкоразмерных структур	18
2.1. Свободная поверхность и межфазные границы	18
2.2. Сверхрешетки	19
2.3. Квантовые ямы (колодцы)	22
2.4. Модуляционно-легированные структуры	22
3. Методы изготовления низкоразмерных структур (нанотехнология)	27
3.1. Традиционные методы осаждения пленок	28
3.1.1. Химическое осаждение из газовой фазы	28
3.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия	32
3.2. Нанолитография	34
3.3. Нанопечать	36
4. Образование низкоразмерных структур в саморегулирующихся процессах	41
4.1. Самоорганизация в объемных материалах	41
4.2. Нанокристаллиты в неорганических материалах	43
4.3. Самоорганизация при эпитаксии	47
4.4. Формирование наноструктурированных материалов	50
4.4.1. Пористый кремний	51

4.4.2. Пористый оксид алюминия и структуры на его основе	56
4.4.3. Углеродные нанотрубки	62
5. Методы контроля и исследований нанозлектронных структур	67
5.1. Методы, основанные на использовании сканирующих зондов	67
5.2. Просвечивающая электронная микроскопия	73
5.3. Рентгеновский микроанализ	77
5.4. Электронная оже-спектроскопия	79
6. Электронные приборы на основе низкоразмерных структур	82
7. Методы изготовления и структура 3D- наноком- позитов	87
7.1. Рентгеновский микроанализ	89
7.2. Морфология поверхности пленок-композитов на основе SnO ₂	90
8. Физические свойства 3D-нанокомпозитов и при- боры на их основе	98
8.1. Механизмы газовой чувствительности полу- проводниковых слоев диоксида олова	98
8.2. Влияние размера зерна в поликристалличе- ских пленках диоксида олова на механизм газо- вой чувствительности	104
8.3. Газовая чувствительность пленок- композитов на основе диоксида олова	106
Заключение	110
Библиографический список	111

Учебное издание

Рембеза Станислав Иванович
Рембеза Екатерина Станиславовна
Кошелева Наталья Николаевна

НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ
ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

В авторской редакции

Компьютерная верстка Н.Н. Кошелевой

Подписано к изданию 29.06.2015
Объем данных 6,2 Мб

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
технический университет»

394026 Воронеж, Московский просп., 14