

531.91
40

электроники

В. НЕВОЛИН

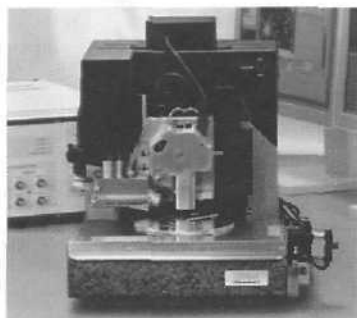
Зондовые
нанотехнологии
в электронике



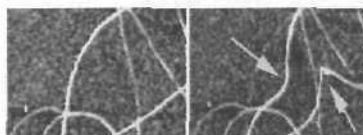
ТЕХНОСФЕРА

INTERTECH Corporation представляет:

Veeco – ведущий мировой производитель сканирующих зондовых
а также механических и оптических профилометров



Nanoman V – новейшая
система для нанолитографии и
наноманипуляций



Манипуляции одностенными
нанотрубками. Размер кадра 900 нм

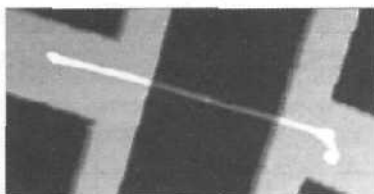


Анодное окисление кремния. Размер
кадра 5 мкм

Nanoman V:

- Манипуляции нанотрубками
- Перемещение наночастиц
- Рассечение и укладка макромолекул
- Нанесение рисунков методом анодного окисления
- Нанесение наномаркеров механическим путем
- Электрические методики

Нанопровод на основе InP.
Размер кадра 2x1 мкм²



Топография

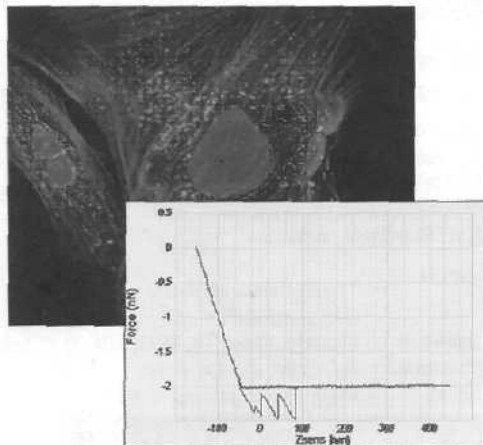


Распределение потенциала

ых микроскопов,

Bioscope II:

- Интеграция с инвертированными и лазерными конфокальными микроскопами
- Полный оптический обзор, короткофокусные объективы
- Методы: светлое и темное поле, фазовый контраст, DIC с NA до 0.55
- ИК лазер, использование стандартных флуоресцентных маркеров
- Поле сканирования 150×150 мкм²
- Система линейаризации
- Моторизованное основание
- Перфузионная камера
- Программное обеспечение для нанолитографии и наноманипуляций
- Открытая архитектура



Bioscope II – новейший комплекс оптической и зондовой микроскопии для нанобиологии и исследования наноматериалов. Зондовый микроскоп может работать отдельно от оптического.

Veeco

Solutions for a nanoscale world.™

Информацию о представительствах INTERTECH Corporation в Москве, Красноярске, Донецке, Алматы и др. смотрите на сайте:

www.intertech-corp.ru

e-mail: info@intertech-corp.ru

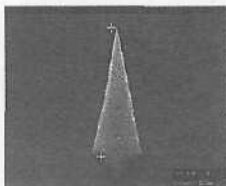


ФГУП "НИИ физических проблем им. Ф. В. Лукина"

КАНТИЛЕВЕРЫ:

*чувствительные элементы
для сканирующей зондовой микроскопии*

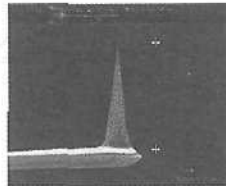
- 5 лет производства и поставок кантилеверов
- Номенклатура - более 50 наименований
- Объём поставок 60-100 тыс. шт. в год
- Выполнение специальных заказов
- Качество на мировом уровне
- Разработка новых типов



Типичный вид
иглы кантилевера



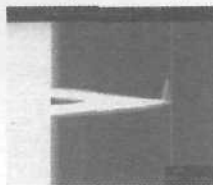
Кончик иглы кантилевера.
Радиус скругления острия < 10 нм
(на пределе разрешения растрового электронного микроскопа)



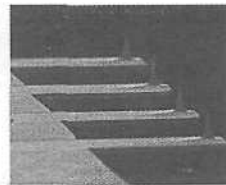
Игла кантилевера
на краю консоли



Игла, консоль и кристалл



Кантилеверы
с треугольной консолью



Четырёхконсольный
кантилевер

Основные характеристики кантилеверов

Кристалл: длина \times ширина $3,6 \times 1,6 \pm 0,1$ мм; толщина $350 \div 450$ мкм

Консоль: длина мкм 100 ± 5 , 130, 250, 350; толщина мкм 1; 2 ширина мкм 35 ± 3 ;
резонансная частота кГц 10; 20; 150; 250

Игла: угол при вершине $^\circ, \leq 22$; высота, мкм ≥ 7 ; радиус скругления острия:
категория "Super", нм ≤ 10 ; категория "Standard", нм ≤ 25

Типы и варианты

- | | | |
|-----------------|---------------------------|---|
| - Контактные | - Двухконсольные | - Треугольная консоль |
| - Бесконтактные | - Одноконсольные длинные | - Без покрытия |
| - "Super" | - Одноконсольные короткие | - С покрытием: Pt, W ₂ C, TiN, |
| - "Standard" | - Прямоугольная консоль | Au, CoNi, Co-Cr, FeNi |
| | | - РЭМ изображения иглы |

Подробности (прайс-листы, параметры, контакты):

124460, Москва, Зеленоград пр. 4806, д. 6

www.niifp.ru shokin@niifp.ru 531-02-76

МИР электроники

В. НЕВОЛИН

Зондовые нанотехнологии в электронике

Издание второе,
исправленное и дополненное

Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям 210601 "Нанотехнология в электронике" и 210602 "Наноматериалы" направления подготовки 210600 "Нанотехнология" и по специальностям 210104 "Микроэлектроника и твердотельная электроника" и 210108 "Микросистемная техника" направления подготовки 210100 "Электроника и микроэлектроника"

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2006

Рецензенты:

Московский государственный институт электронной техники (технический университет):

А.А. Горбачевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой квантовой физики и наноэлектроники

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики

(технический университет):

П.П. Мальцев, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой микросистемной техники

Неволин В.К.

Зондовые нанотехнологии в электронике

Издание второе, исправленное и дополненное

Москва:

Техносфера, 2006. — 160с. ISBN 5-94836-098-9

Прогресс в микроэлектронике связывают с уменьшением линейных размеров функциональных элементов. Если их размеры становятся порядка нанометров, то существенными являются квантовые эффекты, принципиально меняющие физику работы. Созданием таких элементов и интегральных квантовых схем на их основе занимается нанотехнология.

В монографии изложены физические основы зондовой нанотехнологии на базе сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов, показаны основные достижения, обсуждаются проблемы, требующие решения.

Монография полезна для ученых, инженеров и преподавателей высшей школы, студентов и аспирантов, бакалавров и магистров, специализирующихся в области нанотехнологии и наноматериалов, микро- и наносистемной техники.

© 2005, В.К. Неволин

© 2006, В.К. Неволин

© 2006, ЗАО "РИЦ "Техносфера",
оригинал-макет, оформление

ISBN 5-94836-098-9

Содержание

Предисловие автора	5
Введение	7
Глава 1. Зондовая микроскопия и нанотехнология	13
1.1. Зондовые микроскопы для технологических приложений	14
1.2. Зондовая микроскопия углеродных нанотрубок	23
1.2.1. Атомная структура углеродных нанотрубок	26
1.2.2. Методы селекции углеродных нанотрубок по размерам, форме, тонкой структуре	34
1.3. Зондовая нанотехнология: взгляд на развитие	37
Литература	42
Глава 2. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов формирования наноразмерных структур с помощью проводящего зонда	44
2.1. Физико-химические эффекты в зондовой нанотехнологии	45
2.2. Концепция зондовой нанотехнологии в газовых и жидких средах	50
2.3. Контактное формирование нанорельефа поверхности подложек	59
2.4. Бесконтактное формирование нанорельефа поверхности подложек	62
2.5. Локальная «глубинная» модификация поверхности полупроводниковых подложек	63
2.6. Локальная электродинамическая модификация поверхности подложки	68
2.7. Межэлектродный массоперенос с нанометровым разрешением	72
2.8. Модификация свойств среды в зазоре между проводящим зондом и подложкой	76
2.9. Электрохимический массоперенос	83

2.10. Массоперенос с помощью газовой среды	85
2.11. Локальное анодное окисление	87
2.12. Тепловой эффект в устройствах вакуумной микро- и нанoeлектроники	90
Литература	96

Глава 3. Зондовые нанотехнологии создания элементной базы нанoeлектроники	100
3.1. Квазиодномерные проводники как активные элементы нанoeлектроники	101
3.2. Зондовое формирование полимерных микропроводников	113
3.3. Методы формирования металлических квазиодномерных микропроводников на подложках	121
3.4. Создание элементов металлической нанoeлектроники	126
3.5. Нанотранзисторы на основе углеродных нанотрубок. Инверторы.	132
3.5.1. Метод приготовления проводников на основе пучка углеродных нанотрубок	133
3.5.2. Репозиционирование и модифицирование углеродных нанотрубок на подложках	137
3.5.3. Исследование характеристик макетов нанотранзистора и инвертора на основе углеродных нанотрубок	142
3.6. Углеродная нанoeлектроника	146
3.7. Локальное анодное окисление пиролитического графита	152
Литература	155
Заключение	158

Предисловие автора

В монографии изложены научные результаты, полученные на протяжении двадцатилетнего опыта работы автора с коллективом сотрудников и аспирантов в Московском государственном институте электронной техники (технический университет) (МИЭТ). За это время в мире получено значительное количество результатов по зондовой нанотехнологии. В связи с этим монография не претендует на обзор известных публикаций и тем более на их обобщение, она, на наш взгляд, отражает только некоторые достижения и тенденции в развитии зондовой нанотехнологии. Сами по себе зондовые методы нанотехнологии имеют общедисциплинарное значение и успешно используются, например, в материаловедении, биологии и медицине. В этом смысле монография полезна и читателям, нацеленным на эти дисциплины. В монографии описаны развитые нами и другими авторами методы зондовой нанотехнологии, направленные на создание элементной базы наноэлектроники.

В 1985 году была выполнена первая теоретическая работа по управляемому массопереносу с нанометровым разрешением. После выступления на ряде семинаров стало ясно, что без развертывания экспериментальных исследований продвинуться по пути зондовой нанотехнологии невозможно. И такие исследования были начаты. В мае 1987 года был построен сканирующий туннельный микроскоп, предназначенный для технологических исследований. В 1988 году получены первые в стране результаты по бесконтактной модификации металлических подложек, а в 1989 году — результаты по формированию квазиодномерных структур в диэлектрических средах. В 1992 году созданы дискретные элементы с перестраиваемыми нелинейными проводящими свойствами. В 1993 году построены технологические туннельные микроскопы ТТМ-2, совмещенные с оптическими устройствами. На этих микроскопах получены значительные экспериментальные результаты, явившиеся основой ряда кандидатских и докторской диссертации. Эти микроскопы до сих пор успешно «противостоят» студентам в лабораторных работах, позволяя им наблюдать атомную структуру поверхности пиролитического графита.

В марте 1999 года был создан учебно-научный центр «Зондовая микроскопия и нанотехнология» при непосредственном участии компании «НТ-МДТ» (ген. директор В.А. Быков) на базе лаборатории туннельной микроскопии и нанотехнологии. Центр предназначался для обучения студентов старших курсов и аспирантов по новым направлениям и специальностям, проведения научных исследований на передовой экспериментальной базе. В 2003 году создан центр коллективного пользования «Нанотехнологии в электронике», оснащенный четырьмя атомно-силовыми микроскопами линии Solver и восемью учебными зондовыми микроскопами. За последнее время в центре созданы экспериментальные образцы элементов нанoeлектроники на основе углеродных нанотрубок, в том числе нановаристоры, нанотранзисторы, инверторы.

В центре коллективного пользования поддерживается обучение студентов и аспирантов по недавно открытой в России специальности «Нанотехнологии в электронике». Автором читаются курсы лекций «Методы зондовой микроскопии», «Методы зондовой нанотехнологии». Первое учебное пособие «Основы туннельно-зондовой нанотехнологии» издано в 1996 году (М.: МИЭТ, 1996. 91 с.). Дополненный вариант пособия можно найти на сайте www.nanotube.ru. Материалы пособия составляют часть этой книги.

На разных этапах работы существенную поддержку оказали Виталий Дмитриевич Вернер, Виктор Александрович Быков, Юрий Александрович Чаплыгин, за что автор им искренне благодарен.

В литературных ссылках напечатано множество фамилий сотрудников и аспирантов, которые в разное время работали и работают со мной. Каждый из них внес частицу труда в познание нового. Мы вместе испытали горечь неудач и радость достижений. Всем им я безмерно благодарен.

Автор благодарен В.Н. Рябоконе за внимательное прочтение рукописи и сделанные замечания, особенно в части выработки единой терминологии.

Во втором издании внесены некоторые исправления и добавлены новые результаты, в частности рассмотрен и экспериментально подтвержден эффект нагрева анода при автоэлектронной эмиссии за счет разности энергий Ферми катода и анода. Представлены результаты по формированию и исследованию планарных молекулярных микропроводников и локальному анодному окислению пиролитического графита.

Введение

Друзья мои! Идите твердым шагом по стезе, ведущей в храм согласия, а встречаемые на пути препоны преодолевайте с мужественною простотою льва.

К. Прутков

Задача уменьшения линейных размеров используемых элементов микросхем — одна из основных в микроэлектронике. Создание элементов схем с характерными размерами порядка единиц и десятков нанометров качественно меняет электронику и переводит ее в новую область — наноэлектронику. Изменяется и физика работы элементов — они будут работать преимущественно на принципах квантовой механики [1]. Создание интегральных наноэлектронных квантовых схем методами нанотехнологии, по существу, одна из конечных целей.

Зондовую нанотехнологию можно определить как регламентированную последовательность способов и приемов формирования, модификации и позиционирования элементов нанометровых размеров, состоящих в том числе из отдельных молекул и атомов, на поверхности подложек с помощью острейного зонда и возможность одновременной их визуализации и контроля.

По-видимому, о верхней границе значений величин объектов различных нанотехнологий в мире смогли договориться, и она составляет не более 100 нм для одного из размеров объектов. В США определили и нижнюю границу величины объектов нанотехнологии — она не должна быть менее 1 нм. В связи с этим заметим, что однослойные углеродные нанотрубки являются молекулами с диаметром менее 1 нм (длина их может превышать 100 нм), и, тем не менее, они успешно используются для создания функциональных элементов не только наноэлектроники. Твердотельный острейный зонд далее будем просто называть зондом.

Традиционные методы, включающие создание масок на поверхности полупроводниковой пластины с последующим применением микролитографий все более высокого разрешения, в том числе рентгено-, электронно- и ионной литографий, а также синхротронного

излучения, привели к созданию элементов с нанометровыми поперечными размерами [2, 3]. Однако создание элементов на основе отдельных молекул и атомов традиционными путями невозможно.

Изобретение в 1982 году Г. Биннигом и Г. Рорером, сотрудниками швейцарского филиала фирмы IBM, сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) открыло прежде всего новый путь для неразрушающего контроля и анализа металлических и полупроводниковых подложек с разрешением до 0,01 нм [4]. С помощью СТМ получено изображение поверхности с атомным разрешением различных проводящих монокристаллических и поликристаллических материалов, разработаны новые методы исследования поверхностей твердых тел [5–11].

Принцип работы СТМ прост. Его зонд микроскопа представляет собой металлический игольчатый электрод (острие), закрепленный на трехкоординатном пьезоприводе (сканере) и располагающийся перпендикулярно исследуемой поверхности. С помощью сканера зонд подводится к поверхности образца до возникновения туннельного тока, который определяется прежде всего величиной зазора между зондом и поверхностью, а также величиной напряжения между ними. Если при сканировании туннельный ток поддерживать постоянным путем использования системы обратной связи, то с помощью зонда можно получать непосредственную информацию о рельефе поверхности.

СТМ является уникальным инструментом для исследования физики поверхности на атомном уровне. Туннельная микроскопия поверхности позволила исследовать различные процессы, в том числе изменение структуры поверхностей при различных процессах химического или ионного травления, а также позволила визуализировать разнообразные процессы при осаждении пленок [12].

Создатели туннельного микроскопа, по-видимому, первыми предложили его технологическое использование для получения проводящих дорожек с помощью испарения материала с туннельного зонда [13]. Последующие исследования показали, что на базе СТМ возможна разработка новой технологии зондовой нанотехнологии (существенно отличающейся от традиционных подходов), в основе которой лежит применение острейного зонда как для визуализации объектов на подложке, так и для формирования, модификации и позиционирования их в нанометровых областях [14–16].

Идея применения зонда для сканирования поверхности подложки оказалась чрезвычайно плодотворной. Были созданы сканирующие атомно-силовые микроскопы (АСМ) [17], в которых зонд крепится на

свободном конце гибкой пружинной консоли (кантилевера, cantilever, англ. — консоль), другой конец которой закреплен в держателе (чипе). Это устройство, включающее зонд, кантилевер и чип, называется зондовым датчиком АСМ (однако в литературе нередко это устройство называют просто «кантилевер»). Изгиб кантилевера с зондом, как правило, регистрируется с помощью отраженного лазерного пучка света и регистрируется фотоприемником. АСМ позволяют исследовать рельеф поверхности диэлектрических подложек с разрешением вплоть до атомного. Были созданы и другие типы зондовых микроскопов, например микроскопы с термическими зондами, и т.п. [18–20].

Зондовая нанотехнология (ЗНТ) начала развиваться по двум направлениям: высоковакуумная нанотехнология и нанотехнология в газах и жидкостях при атмосферном давлении, поскольку были созданы зондовые микроскопы, работающие как в высоковакуумных, так и в атмосферных условиях.

Основное преимущество высоковакуумной ЗНТ — возможность иметь исходно чистые подложки в чистом объеме, что позволяет манипулировать с отдельными молекулами и атомами. Однако массоперенос между зондом и подложкой, накопление молекул и атомов на подложке, возможность их ухода из межэлектродного зазора и поступление примесей из вакуумного объема влияют на условия на поверхности и в объеме. Концепция ЗНТ в газах и жидкостях исходит из того, что при наличии соответствующим образом подобранных технологических носителей ультравысокой чистоты возможно получение результатов, не уступающих по многим параметрам нанотехнологии в глубоком вакууме. Объекты воздействия в этом случае уже не отдельные атомы, а наноразмерные молекулы и образования с размерами ~ 10–30 нм, например кластеры [21]. Такую технологию будем называть атмосферной нанотехнологией.

Традиционные литографии высокого уровня разрешения с использованием масок и шаблонов ведут от микротехнологии к субмикротехнологии и в конечном счете к нанотехнологии (в любом случае этот путь развития технологии необходим для поддержки (см. рис. 1.В)). Зондовые микроскопы позволяют, используя результаты традиционных технологий, продвинуться к созданию уникальных функциональных нанообъектов, в том числе элементов наноэлектроники (полагаем, что электронные и ионные литографы и технологические устройства, использующие пучки заряженных частиц, применяются в традиционной



Рис. 1.В. Развитие нанотехнологий в электронике

микротехнологии). Такой путь развития нанотехнологий выгодно отличается тем, что он позволяет одновременно и контролировать, и визуализировать процессы нанотехнологии. Этот факт, на наш взгляд, существен, поскольку возможно неконтролируемое создание нанобъектов, агрессивных для окружающей природы.

В конце 90-х годов прошлого века предсказывалось, что вакуумная и атмосферная нанотехнологии должны привести сначала к созданию дискретных устройств нанoeлектроники [22] в виде отдельных функциональных элементов (в том числе устройств памяти со сверхплотной записью информации), а в последующем интегральных квантовых схем с нанометровыми размерами элементов. При этом в полной мере будут реализованы идеи молекулярной электроники [23], когда предполагается использование и модификация отдельных молекул. Более простой, но более «грубой» элементной базой нанoeлектроники могут быть металлические и полупроводниковые кластеры,

покрытые лигандами органических и неорганических соединений [24]. Эти образования с характерными размерами до 30 нм сами по себе обладают уникальными свойствами. Лигандное покрытие переводит их в устойчивые состояния. В свою очередь, лигандные кластеры могут образовывать, например, квазиодномерные микропроводники, электрическая связь между которыми может возникать за счет туннельного эффекта (см. п. 3.4). Элементная база на основе лигандных кластеров, по-видимому, сделает возможным создание интегральных схем, работающих, в частности, на основе эффекта дискретного одно-электронного туннелирования [25], в том числе ОЗУ со сверхбольшой производительностью и емкостью на кристалле. Многие из этих предсказаний к настоящему времени подтверждаются [26], и это будет показано ниже.

Литература

1. Bate R.T. Nanoelektronics // Solid State Technology. — 1989. — No. 11. — P. 101–108.
2. Никишин В.И., Лускинович П.Н. Нанотехнология и наноэлектроника // Электронная промышленность. — 1991. — № 3 — С. 4–13.
3. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. / Под ред. А.Л. Асеева, — Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2004. — 367 с.
4. Пат. США 4343993. Aug.4, 1982. Scanning tunneling microscope / G.Binnig, H. Rohrer.
5. Ревокатова И.П., Силин А.П. Вакуумная туннельная микроскопия — новый метод изучения поверхности твердых тел // УФН. — 1984. — Т. 42. — № 1. — С. 159–162.
6. Бинниг Д., Рорер Г. Растровый туннельный микроскоп // В мире науки. — 1985. — № 10. — С. 26–33.
7. Панов В.И. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия поверхности // УФН. — 1988. — Т. 155. № 1. — С. 155–158.
8. Куйн Ф. Вакуумное туннелирование, новая методика в микроскопии // Физика за рубежом. — 1988. — Сер. А. — С. 93–111.
9. Бинниг Г., Рорер Г. Сканирующая туннельная микроскопия — от рождения к юности // УФН. — 1988. — Т. 154. — Вып. 2. — С. 261–278.
10. Кух И., Стивенсон П. Растровая туннельная микроскопия // Приборы для научных исследований. — 1989. — № 2. — С. 3–22.
11. Эдельман В.С. Сканирующая туннельная микроскопия // Приборы и техника эксперимента. — 1989. — № 5. — С. 25–49. Развитие сканирующей туннельной и силовой микроскопии // ПТЭ. — 1991. — № 1. — С. 24–42; Он же. Развитие сканирующей туннельной микроскопии // УФН. — 1991. — Т. 161. — № 3. — С. 168–170.



12. Шермергор Т.Д., Неволин В.К., Аликлеров С.Д. РТМ: перспективы применения в микроэлектронике // *Зарубежная электронная техника*. – 1987. – Вып. 4 (311). – С. 82–90.
13. Пат. 4.550257 США. Oct.11.1985. Narrow line width Pattern Fabrication. G.Binning, M.Feenstra, T.Hedgson, a.o.
14. Неволин В.К., Хлебников Ю.Б., Шермергор Т.Д. Нанотехнология с помощью РТМ: первые результаты // *Электронная техника*. – Сер. 3. Микроэлектроника – 1989. – Вып. 5 (134). – С. 3–9.
15. Shang T.H.P., Kern D.P., Kratschwer J.O. a.o. Nanostructure tehnology// *IBM. J. Res. Develop.* – 1988. – Vol. 32, No 4. – P. 462–492.
16. Shedd G.M., Russell P.E. The scanning tunneling microscope as a tool for nanofabrication // *Nanotechnology*. – 1991. – No. 1. – P. 67–80.
17. Binnig G., Quate G.F., Gerber Ch. Atomic force microscopy // *J. Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 56 – P. 930.
18. Мионов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. – 143 с.
19. Быков В.А., Лазарев М.И., Саунин С.А. Сканирующая зондовая микроскопия для науки и промышленности//*Электроника: наука, технология, бизнес*. 1997. № 5. – С. 7–14.
20. Володин А.П. Новое в сканирующей микроскопии // *Приборы и техника эксперимента*. – 1998. – № 6. С. 3–42.
21. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 243 с.
22. Scanning tunneling engineering / G.Schneiker, S.Hameroff, M.Voelker a.o. // *J. of Microsc.* – 1988.– Vol. 152. – No 2, – P. 585–596.
23. Рамбиди Н.Г., Заматин В.Н. Молекулярная микроэлектроника: физические предпосылки и возможные пути развития // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1986. – № 8. – С. 5–30.
24. Губин С.П. Химия кластеров: достижения и перспективы // *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 1987. – Т. 32. вып. 1. – С. 3–11.
25. Лихарев К.К. О возможности создания аналоговых и цифровых интегральных схем на основе эффекта дискретного одноэлектронного туннелирования // *Микроэлектроника*. – 1987. – Т. 16 – Вып. 3. – С. 195–209
26. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина.– М.: Техносфера. 2004. – 327 с.

ГЛАВА I

ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

В настоящее время имеется множество обзоров (см. Введение) и издано достаточное количество книг [1–4] по зондовой микроскопии, позволяющих подробно ознакомиться с методами зондовой микроскопии, с устройством зондовых микроскопов. Прародителем всех зондовых микроскопов можно считать профилограф, в котором с помощью острой иглы «ощупывается» поверхность образца по некоторой траектории. С помощью электромеханического устройства нормальные к поверхности перемещения острия в увеличенном масштабе записываются на бумажную ленту. В результате получается профилограмма, позволяющая судить о шероховатости поверхности. Прогресс в материаловедении, механике и электронике позволил усовершенствовать это устройство. Стало возможным проводить сканирование на некотором участке поверхности и получать трехмерное ее изображение. Зондовые микроскопы стали называться по физическому принципу, используемому для «ощупывания» поверхности. Далее нас будут интересовать сканирующие туннельные микроскопы (СТМ) и атомно-силовые микроскопы (АСМ).

В СТМ используется туннельный эффект. Ток, который регистрируется в каждой точке, весьма чувствителен к расстоянию между зондом и поверхностью подложки. Как правило, в таких микроскопах напряжение между электродами поддерживается постоянным. В СТМ применяются два основных метода. Метод, в котором управляющая электроника поддерживает постоянным туннельный ток, измеряя его по несколько раз в каждой точке при сканировании, называют методом постоянного тока. Этот метод является довольно «медленным» и применяется, как правило, при сканировании больших участков поверхности. Метод постоянной высоты используется

при исследовании малых и достаточно плоских поверхностей для получения атомного разрешения в плоскости сканирования. В этом случае обратная связь, поддерживающая заданную величину туннельного тока, «загрубляется» или отключается.

Для технологических приложений АСМ используются обычно два метода: контактный и полуконтактный. В контактном методе степень прижатия острого кончика зонда регулируется за счет начального изгиба кантилевера. В полуконтактном методе зонд периодически с некоторой частотой касается поверхности. Это более «щадящий» метод.

1.1. Зондовые микроскопы для технологических приложений

Рассмотрим основные требования к отдельным частям конструкции зондовых микроскопов с точки зрения применения их в качестве технологических устройств, работающих в нормальных атмосферных условиях. Эти сведения необходимы для выбора подходящего зондового микроскопа и реализации возможных технологических приемов.

Современный зондовый микроскоп как прибор для научных исследований можно условно представить в виде суммы четырех компонентов:

1) **механическая часть**, включающая в себя: зондовый датчик; сканер для перемещения зонда; координатный стол для размещения и обслуживания исследуемого (обрабатываемого) образца; систему грубого подвода зонда к образцу; устройство защиты от нежелательных посторонних воздействий и создания определенных условий в области взаимодействия зонд-образец;

2) **электронная система**: блок управления отдельными узлами механической части; электронные платы формирования воздействующих импульсов; электронная управляющая машина;

3) **методики измерений и воздействий**, в функции которых входят: обоснование применяемого способа измерений; адекватная интерпретация полученных результатов; совмещения во времени процессов слежения за туннельным током и процессов локального воздействия на подложку;

4) **программное обеспечение**, включающее функции: управления работой микроскопа; проведения технологических операций; накопления и обработки полученных результатов.

В настоящем параграфе рассмотрим только механическую часть микроскопа, изучение которой поможет глубже понять принципы работы микроскопов и возможности их при технологических исследованиях. Описание принципов построения электронных блоков и электронных схем, как правило, можно найти в руководствах пользователя, предоставляемых поставщиками. Методики измерений и воздействий важны и заслуживают особого рассмотрения.

Программное обеспечение — наиболее мобильный компонент микроскопов и имеет подчиненное значение. Алгоритмы применяемых программ могут и должны быть сформулированы на основании методики измерений и реальных возможностей механической и электронной частей микроскопов.

Рассмотрим возможные реализации механической части микроскопа и требования, которые предъявляются к микроскопу, когда он применяется для технологических исследований. Хотя микроскоп проектируется как единое целое, выделим узлы, выполняющие отдельные функции.

Острийный зонд. Зонд определяет полезное увеличение микроскопа. Наиболее важная характеристика зонда — радиус закругления острия, который влияет на поперечные размеры области предельно достижимого разрешения. Обычно предпочтение отдается зондам с меньшими значениями радиуса острия, хотя иногда поперечные размеры исследуемых структур этого не требуют, а сложность изготовления зонда значительно повышается с уменьшением радиуса острия.

Следует учитывать, что радиус острия является основной, но далеко не единственной характеристикой зонда. Материал определяет устойчивость зонда к физико-химическим воздействиям. При использовании зонда в качестве инструмента нанотехнологии к нему могут предъявляться особые требования по химической стойкости, твердости, частоте собственных изгибных механических колебаний (в особенности для кантилеверов), механической прочности, повторяемости геометрической формы и т.п. Суммируя изложенное выше, можно сказать, что в каждом конкретном случае необходимо иметь зонд с приемлемым радиусом острия и с определенным набором физико-химических и геометрических параметров.

Сканер для микроперемещений зонда. Для исследования поверхности образца на определенной площади в микроскопе используется измерение ее свойств в некотором множестве точек, равномерно

расположенных в интересующей области. Перемещение зонда от точки к точке осуществляется с помощью сканера, к которому предъявляются следующие требования:

- отсутствие дрейфов, точность и повторяемость позиционирования зонда;
- долговременная стабильность параметров;
- термическая стабильность позиционирования;
- требуемый диапазон перемещений по каждой из координат;
- достаточное быстроедействие.

Существует много физических эффектов, которые могут быть использованы для перемещения зонда. Однако в настоящее время для этой цели применяется главным образом обратный пьезоэффект в поляризованной пьезокерамике на основе цирконата-титоната свинца. В отечественных конструкциях широкое распространение получило пьезокерамика ЦТС-19.

Пьезокерамика представляет собой стеклообразную матрицу с вкраплениями в нее зернами пьезоэлектрического материала. В процессе спекания керамики либо после она подвергается воздействию электрического поля (поляризуется) и становится пьезоактивной. Сразу после поляризации состояние керамики далеко от равновесного. Поэтому для обеспечения достаточной стабильности во времени требуется ее состаривание. Данный процесс может протекать от нескольких часов при искусственном до года при естественном старении [5]. По окончании процесса параметры пьезокерамики приходят к своим равновесным значениям, и в дальнейшем их стабильность зависит главным образом от режимов эксплуатации.

При работе сканера необходимо выполнение требования малости деформаций, обусловленное законом Гука. Если принять в качестве максимально допустимой относительной деформации значение 10^{-5} , то можно определить максимально допустимую напряженность управляющего электрического поля. Практически во всех известных конструкциях пьезосканеров вектор напряженности управляющего электрического поля коллинеарен вектору поляризации керамики, поэтому максимальная деформация пьезоэлемента определяется значением пьезомодуля d_{33} . Для пьезокерамики ЦТС-19 ($d_{33} = 2 \cdot 10^{-12}$ м/В) получаем значение поля $E \sim 5 \cdot 10^4$ В/м. Превышение этой величины приведет к значительному росту гистерезиса и дрейфа, связанных с остаточными пластическими деформациями пьезоэлемента.

Ограничение максимальной напряженности управляющего поля имеет большое значение также для минимизации нелинейности преобразования, определяемой явлением электрострикции, при которой деформация пропорциональна E^2 .

Большое значение для высокой долговременной стабильности имеет полярность управляющего напряжения. Незначительные изменения параметров сканера будут наблюдаться в том случае, когда его полярность будет совпадать с полярностью напряжения, при котором осуществлялась поляризация пьезокерамики. В противном случае будет наблюдаться постепенная переполаризация материала, сопровождаемая изменением параметров сканера.

Термостабильность сканера определяет точность позиционирования зонда при изменении температуры. Пьезокерамика ЦТС-19 имеет сравнительно небольшой температурный коэффициент линейного расширения, примерно $6 \cdot 10^{-6}$ см/К [6]. Однако изменение температуры на 1 К при длине пьезоэлемента 1 см приведет к его удлинению на 60 нм, что может оказаться неприемлемо большим для ряда применений микроскопов.

Кроме термостатирования всей конструкции микроскопа, существуют два способа повышения термостабильности пьезосканера. Первый из них — введение в конструкцию сканера или его держателя элементов, компенсирующих тепловой дрейф. Второй способ основан на свойствах симметрии конструкции сканера: если конструкция имеет плоскость симметрии, то при однородном нагреве элементов все ее точки будут смещаться параллельно этой плоскости.

Поддержание туннельного зазора или степени прижатия зонда осуществляется с помощью системы автоматического регулирования. Точность и быстродействие системы в значительной степени зависят от фазочастотных характеристик объекта регулирования. Наличие в этих характеристиках резонансов приводит с точки зрения устойчивости системы регулирования к выбору частоты среза ниже частоты резонанса. Таким образом, низшая резонансная частота объекта ограничивает быстродействие всей системы регулирования.

Для получения стабильных и повторяемых результатов необходимо, чтобы величина дрейфа за время сканирования исследуемого участка поверхности была меньше характерных размеров регистрируемых структурных особенностей исследуемой поверхности. Эта величина зависит от скорости дрейфа и от времени получения сканированного изображения. Таким образом, приемлемые значения дрейфа можно

обеспечить как повышением общей стабильности сканера, так и уменьшением времени получения сканированного изображения за счет роста быстродействия сканера.

В случае технологического устройства положение несколько иное. Технологическое воздействие на выбранную точку образца потребует некоторого времени. По-видимому, это время будет немного больше того, которое необходимо в исследовательских микроскопах для регистрации положения данной точки. Именно это время, а не быстродействие сканера будет определять время обработки полного кадра. Поэтому в случае технологического устройства особое значение имеет обеспечение низкой скорости дрейфа.

Координатный стол. Наличие перемещения исследуемого образца совершенно обязательно в микроскопах, претендующих на применение в качестве инструмента нанотехнологии. Кроме того, в этом случае большое значение имеет ориентация поверхности образца в пространстве. Ее горизонтальное расположение, когда нормаль к поверхности направлена вверх, позволяет достаточно просто реализовать ряд технологических приемов, например работу в жидкой среде. Именно такая ориентация использовалась в разработанных нами моделях СТМ [7].

Основное требование к системе перемещения образца в плоскости X-Y – обеспечение минимального шага, сравнимого с размерами области сканирования, и отсутствие механических дрейфов в состоянии покоя.

Наличие возможности перемещения образца желательно дополнить системой, позволяющей контролировать положение зонда над исследуемой поверхностью. Оптический микроскоп позволяет реализовать позиционирование зонда микроскопа с точностью порядка 1 мкм, что ограничено его разрешающей способностью. Однако при возможности точного перемещения образца этой величины может оказаться вполне достаточно для некоторых применений микроскопов.

Система грубого подвода по Z. В процессе работы микроскопа острие зонда перемещается вдоль исследуемой поверхности образца, касаясь ее или оставаясь от нее на расстоянии около 1 нм (в направлении Z) в зависимости от режима сканирования. Так как диапазон перемещений зонда в направлении нормали к поверхности образца, обеспечиваемый сканером, обычно не превышает 1–2 мкм, то становится очевидной необходимость иметь в конструкции микроскопа

систему грубого подвода образца по Z . Кроме обеспечения начального приближения зонда к поверхности образца, она может быть использована для корректировки положения образца по Z в случае его нежелательного изменения, например дрейфа.

Рассмотрим основные требования к параметрам этой системы. Ее минимальный (уверенно обеспечиваемый) шаг должен быть в несколько раз меньше диапазона перемещения сканера в направлении Z . Например, если диапазон перемещения сканера $Z = 1$ мкм, то грубый подвод должен осуществляться с шагом около $0,1$ мкм.

Диапазон перемещений, который должна перекрывать система грубого подвода, определяется той точностью, с которой образец фиксируется на координатном столе. Если начальное расстояние зонд-образец регистрируется с помощью простейшего оптического устройства, например лупы, то его можно установить на уровне $20\text{--}50$ мкм, а в случае контроля невооруженным глазом — на уровне $200\text{--}500$ мкм.

Ввиду того, что система грубого подвода включается в механическую связь зонд-образец, она не должна заметно снижать жесткость этой связи. Также недопустимо значительное увеличение механических и термических дрейфов.

Как видим, требования, предъявляемые к системе грубого подвода, аналогичны таковым для перемещения координатного стола. Поэтому и способы реализации этих систем имеют много общего.

Устройство защиты. Большое значение для нормальной работы микроскопа имеет устранение дестабилизирующих факторов, как внутренних, так и внешних. Например, в первых конструкциях СТМ особое внимание уделялось ослаблению влияния механических колебаний, способных вызвать неконтролируемые изменения величины туннельного промежутка. Так, плита, на которой был установлен СТМ, с помощью эффекта Мейснера подвешивалась над сверхпроводником. Другой способ борьбы с вибрациями — повышение жесткости механической связи зонд-образец. Подробное рассмотрение вопросов виброизоляции можно найти в многочисленной литературе [1–3].

Не меньшую опасность для работы микроскопа могут представлять акустические шумы. В случае работы микроскопа в атмосферных условиях они могут вызвать механические колебания отдельных элементов конструкции, минуя систему виброизоляции. Уменьшению акустических помех способствуют повышение жесткости всей конструкции микроскопа и применение экранов из звукопоглощающих материалов [8].

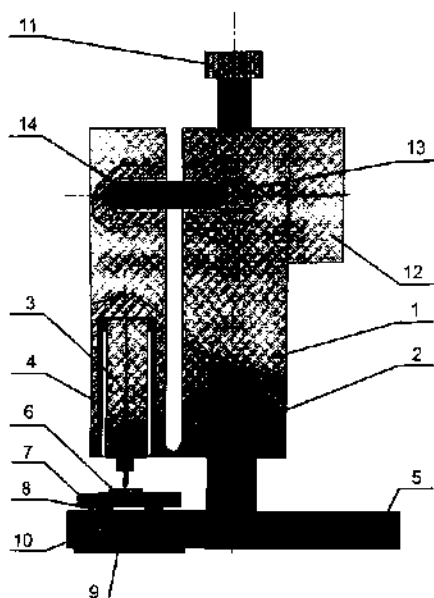


Рис. 1.1. Схема узла грубого подвода по Z: 1 – основание, 2 – упругий элемент, 3 – сканер, 4 – втулка, 5 – карусель, 6 – образец, 7 – столик образца, 8 – опора, 9 – пьезоэлемент, 10 – катушка электромагнита, 11 – винт грубого подвода по Z, 12 – шаговый двигатель, 13 – винт точного подвода по Z, 14 – толкатель-компенсатор

Ввиду того, что при работе зондовых микроскопов измеряются электрические сигналы, требуется его защита от электромагнитных наводок, которые могут иметь как внешнее, так и внутреннее происхождение. Например, при увеличении скорости развертки сканера в СТМ становятся существенными паразитные емкости между электродами сканера и входными цепями предусилителя туннельного тока. Для подавления электромагнитных наводок, кроме экранов, широко применяются также схемы, устойчивые к помехам.

При использовании зондовых микроскопов в качестве инструмента нанотехнологии необходимо создавать определенные условия в зазоре между острием и подложкой. К ним может относиться, например, определенная газовая

среда или освещенность. По-видимому, для этих целей наиболее целесообразно применить герметичную камеру (колпак), которая позволит также предохранить оператора от вредных воздействий.

Рассмотрим устройство СТМ ТТМ-2 [9] как пример реализации требований, сформулированных выше. На рис. 1.1 показана схема основного узла туннельного микроскопа ТТМ-2. Массивное основание имеет два плеча, разделенных упругой перемычкой. В одном плече установлен трубчатый одноэлементный пьезосканер. Пьезоэлемент закреплен в стакане, что позволяет не только обеспечить его быструю сменяемость, но и ввести в зазор между ними вязкоупругий демпфер, несколько ослабляющий резонансные свойства сканера. В другом плече основания закреплена ось вращения карусели, предназначенной

для перемещения исследуемого образца. Исследуемый образец закрепляется на координатном столе, изготовленном из стали, который, в свою очередь, установлен на четырех стальных опорах. Взаимное положение этих опор может регулироваться системой пьезоэлементов, а фиксация стола осуществляется за счет сил магнитного притяжения, регулируемых системой электромагнитов. Для фиксации стола в состоянии покоя используется постоянный магнит. Подача определенной последовательности импульсов тока на электромагниты и импульсов напряжения на пьезоэлементы вызывает перемещение стола в выбранном направлении. При этом величина шага составляет 0,1 мкм и менее.

Установка исходного расстояния зонд-образец проводится с помощью винта, перемещающего карусель вдоль оси вращения. Полный диапазон этого перемещения составляет 8 мм, минимальный шаг — около 5 мкм. Более точная регулировка расстояния зонд-подложка осуществляется за счет изгиба упругого элемента. Шаговый двигатель, установленный на одном из плеч основания, вращает винт и через компенсатор отталкивает второе плечо. Полный диапазон второй ступени подвода по Z составляет 100 мкм. Материал компенсатора выбран таким образом, чтобы компенсировать изменение расстояния зонд-образец, происходящее за счет изменения температуры в помещении.

На рис. 1.2 представлен общий вид ТТМ-2. Карусель с исследуемым объектом имеет три фиксированных положения. В первом из них осуществляется ручная загрузка столика с установленным на его поверхности образцом. Затем карусель переводится в следующую позицию, над

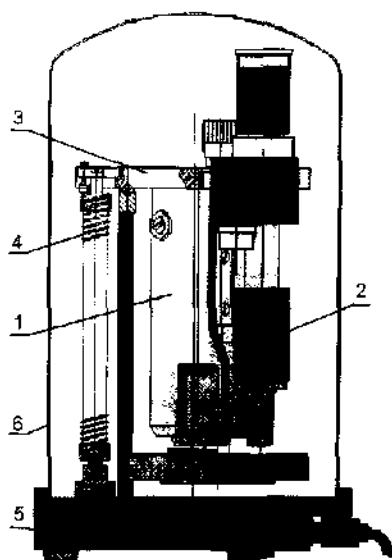


Рис. 1.2. СТМ ТТМ-2, совмещенный с оптическим микроскопом:

1 — основной узел СТМ, 2 — оптический микроскоп, 3 — рычаг системы виброизоляции, 4 — пружина, 5 — базовая плита, 6 — колпак

которой закреплен оптический микроскоп. На этой позиции с помощью микрометрического винта, перемещающего карусель, осуществляется предварительная установка расстояния зонд-образец. Оптический микроскоп юстирован таким образом, что требуемому расстоянию (около 40 мкм) соответствует резкое изображение поверхности образца. В третьей позиции образец оказывается под пьезосканером. После перевода в эту позицию ось вращения карусели жестко фиксируется, закрывается защитный колпак и начинается подвод зонда к образцу на туннельное расстояние. Подвод осуществляется с помощью шагового двигателя, как описано выше, и проводится в автоматическом режиме под управлением ЭВМ. Шаговый двигатель представляет собой аналог пьезоэлектрического двигателя: толкатель прижимается к ротору силами магнитного притяжения, а затем пьезоэлемент изменяет его длину, вызывая поворот ротора. Такая конструкция двигателя при соответствующем управлении обеспечивает плавное, без толчков приближение зонда к образцу с минимальным шагом около 1 нм.

Оптический микроскоп выполняет также функцию установки зонда над интересующей областью поверхности образца. Для этого он юстируется таким образом, что точка, расположенная на перекрестии окуляра, после поворота карусели попадет под острие зонда. Точность попадания составляет около 1–2 мкм.

Система виброизоляции выполнена в виде пружинно-рычажной конструкции и введена в механическую часть СТМ. Она представляет собой рычаг, на одном из концов которого закреплен основной узел СТМ. Его вес уравновешен упругой силой пружины, закрепленной между базовой плитой и вторым концом рычага. Применение упругих резиновых элементов в точке опоры рычага и в точке крепления основного узла к рычагу демпфирует собственный резонанс системы виброизоляции. Такая конструкция является малогабаритной и в то же время обладает низкой резонансной частотой (около 1,5 Гц).

Как уже упоминалось выше, вся конструкция накрыта герметичным металлическим колпаком, обеспечивающим защиту от акустических помех, электромагнитных наводок и окружающей пыли. Кроме того, он позволяет создавать атмосферу определенного состава в туннельном зазоре. Все вводы электрических сигналов выполнены также герметично. На рис. 1.3 представлен внешний вид микроскопа ТТМ-2.

Значительное количество технологических исследований было выполнено на ACM Solver, изготавливаемых Зеленоградской компанией «НТ-МДТ». На рис. 1.4 показан один из таких микроскопов, оснащенный системой видеонаблюдения за областью сканирования на образце, что существенно облегчает условия работы. Микроскоп оснащен методиками для проведения литографий.

Работа с нанометровыми объектами, высаженными на подложку, — одно из перспективных направлений развития зондовых нанотехнологий. При этом необходимо решать прежде всего проблемы их визуализации, идентификации и размещения нанообъектов в заданных местах подложки путем перемещения. Ниже на примере углеродных нанотрубок описывается решение некоторых из этих проблем с помощью ACM Solver P-47H.

1.2. Зондовая микроскопия углеродных нанотрубок

Долгие годы все считали, что углерод может образовывать только две кристаллические структуры — алмаз и графит. Кристаллы алмаза (обработанные алмазы называют бриллиантами) хорошо известны, а вот менее известно, что структура графита слоистая: атомы углерода простираются в плоскости слоев, в то время как сами слои друг от друга находятся на существенно больших расстояниях и слабо связаны между собой. Обычный графит существует в виде чешуек с линейными размерами около 20 нм. Однако атомы углерода могут образовывать однослойные листы значительно больших размеров. Эти листы, уложенные в стопку, образуют слоистый углеродный материал, называемый пиролитическим графитом. Этот материал можно найти в природе, как и слюду, являющуюся также слоистым материалом. Оказалось, что такие однослойные углеродные листы могут скручиваться в виде трубок в один слой или в несколько слоев, соответственно такие образования называют однослойными и многослойными трубками. Догадались об этом совсем недавно — открыты и описаны они были в 1991 году японским исследователем С. Иижима [10]. Диаметр таких трубок от половины нанометра, длина — до нескольких десятков микрон. Из-за столь малых диаметров углеродных трубок они и получили название «нанотрубки».

Недавнее открытие углеродных нанотрубок связано и с существенным развитием техники микроскопии, позволяющей обнаружить единичные экземпляры в любой саже, например саже, взятой на стенках

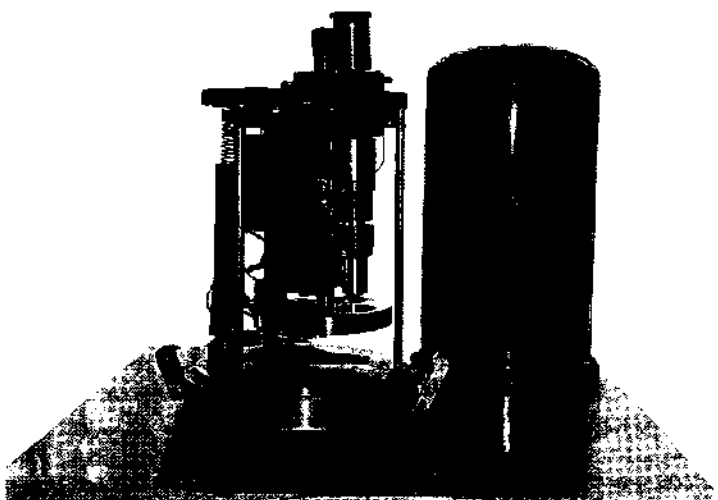


Рис. 1.3. Внешний вид микроскопа ТТМ-2, защитный колпак стоит рядом

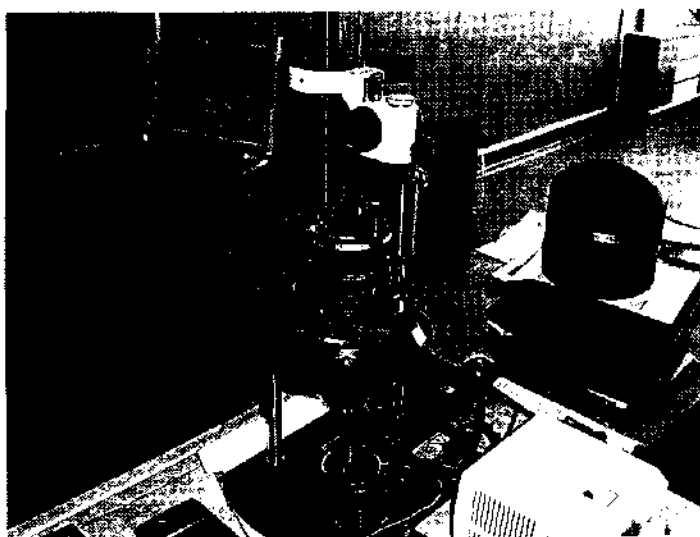


Рис. 1.4. Внешний вид ACM Solver PRO без защитного колпака

выхлопных труб автомобилей или в саже из печных дымоходов. Однако для вполне конкретных применений требуются большие количества нанотрубок определенных размеров и свойств. Такие количества можно назвать наноматериалами.

Одним из поразительных свойств нанотрубок является то, что их свойства зависят от их геометрии. Например, трубки могут быть с открытыми концами, что позволяет заполнять их другими атомами, или с закрытыми концами, что позволяет «капсулировать» объем нанотрубки и его содержимое. Однослойный лист из атомов графита, уложенных регулярным образом в шестиугольники, имеет определенную симметрию их расположения, которые, скручиваясь в трубки, образуют различный угол скручивания. От угла скручивания зависят, в частности, их электрические свойства. Углеродные нанотрубки могут в связи с этим проявлять металлическую и полупроводниковую проводимость. Если учесть, что внешнее электрическое поле (впрочем, и магнитное) может свободно проникать в однослойные углеродные нанотрубки и изменять их проводимость в определенных условиях, то можно надеяться, что свойства нанотрубок из углерода весьма многообразны и заслуживают достойного применения.

Разительные перемены можно ожидать от применения углеродных нанотрубок в электронике. Электроника, в которой элементы имеют наноразмерные величины, стала называться по-новому — наноэлектроникой, а технология формирования нанобъектов, в том числе из отдельных атомов и молекул, стала называться нанотехнологией. В литературе уже описаны макеты устройств, изготовленных на основе углеродных нанотрубок. Например, если между двумя электродами укладывается изогнутая углеродная нанотрубка, то созданное устройство проявляет свойства диода, когда проводимость устройства при одном направлении тока во много раз превышает проводимость при обратном направлении. Такие устройства называли нанодиодами. В августе 2001 года ученые из американской компании IBM сообщили о создании логического элемента на основе одной молекулы. Этой молекулой была углеродная нанотрубка, лежащая на системе электродов с электронной и дырочной проводимостью.

А что делается в связи с этим в России, например в Зеленоградской кремниевой долине? Углеродные нанотрубки появились в распоряжении учебно-научного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнология» Московского государственного института электронной техники (МИЭТ) в конце 2001 года, и обнаружены они были при

исследовании углеродной смеси высокой реакционной способности. За прошедшее время удалось создать двухэлектродный элемент с углеродной нанотрубкой более высокой проводимости, чем в IBM, поскольку трубки были частично заполнены (легированы) атомами металлов платиновой группы. Созданы макеты нанотранзисторов и инверторов с углеродными нанотрубками. Удалось исследовать атомную структуру углеродных нанотрубок на воздухе в ACM Solver P-47H, которые выпускает Зеленоградская компания «НТ-МДТ». Такие результаты получаются на зондовых микроскопах обычно в глубоком вакууме при низких температурах, что требует более значительных материальных затрат. В углеродной смеси высокой реакционной способности открыты ветвящиеся нанотрубки, имеющие вид рогаток. Высказано предложение о создании нанотранзисторов на основе таких нанотрубок. Для транзисторов с ветвящимися нанотрубками не критичны размеры контактных площадок, что существенно. Однако для создания транзисторов нужны не единичные экземпляры, а множество таких нанотрубок, т.е. наноматериал ветвящихся углеродных трубок. Располагая наноматериалами, в том числе из углеродных нанотрубок, и соответствующими нанотехнологиями, можно ожидать качественных прорывов в нанoeлектронике.

1.2.1. Атомная структура углеродных нанотрубок

По своей структуре углеродные нанотрубки являются третьей аллотропной формой углерода, представляющей собой цилиндр, свернутый из одной (однослойная нанотрубка) или нескольких графитовых плоскостей (многослойная нанотрубка). Существует ограниченное число схем, с помощью которых из графитового слоя можно выстроить нанотрубку [11, 32]. Рассмотрим точки A и A' на рис. 1.5. Вектор, соединяющий A и A', определяется как $c_h = na_1 + ma_2$, где n, m — действительные числа; a_1, a_2 — единичные вектора в графитовой плоскости. Трубка образуется при сворачивании графитового слоя и соединении точек A и A'.

Тогда трубка определяется единственным образом вектором c_h . Диаметр трубки d равен:

$$d = \frac{|c_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (1.1)$$

где a — постоянная решетки, π — угол

$$\theta = \arctan \left[-\sqrt{3} \frac{m}{2n+m} \right] \quad (1.2)$$

определяет количественно хиральность нанотрубки, как показано на рисунке 1.5. Можно выделить два предельных случая: нанотрубки типа кресло (armchair) и зигзаг (zigzag). Зигзаг определяется углом $\theta = 0^\circ$, что соответствует вектору $(n, m) = (n, 0)$. В ней связи С-С идут параллельно оси трубки. Таким образом, все многообразие свойств нанотрубок определяется исключительно геометрией, которая единственным образом задается углом хиральности θ и диаметром d .

В данной работе исследуются углеродные нанотрубки, полученные из углеродной смеси высокой реакционной способности. Приводятся экспериментальные данные, полученные методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). На основе полученных данных анализируются основные геометрические параметры трубок (хиральность и диаметр) [12].

Методом холодной деструкции графита получается уникальный материал, названный автором «углеродная смесь высокой реакционной способности» (УСВР) [13]. Впервые прямое экспериментальное доказательство образования нанотрубок в УСВР было представлено в работе [14] при исследовании УСВР в АСМ. Однако структура обнаруженных нановолокон диаметром около 1 нм и длиной до 20 мкм не была ясна. В связи в СТМ проведено измерение нанотрубок из УСВР с атомарным разрешением. В измерениях использовался модифицированный сканирующий зондовый микроскоп Solver-P47H («НТ-МДТ», Зеленоград). Все исследования проводились на воздухе при комнатной температуре. Сменная СТМ-головка с жестким сканером (максимальный диапазон сканирования 12 мкм) устанавливалась на блок подвода с системой амортизирующих подвесов. Зонд для проведения СТМ-измерений изготавливался из механически обрезанной платиноиридиевой проволоки (Pt(90%), Ir(10%)). Для уменьшения вибрации зонда и подложки в процессе сканирования дополнительно была усовершенствована система акустической защиты.

Исходный УСВР подвергался нескольким стадиям химической обработки и термического отжига, которые уменьшали количество неустойчивых наноструктурированных образований, таких как С-С комплексы, графитовые плоскости и аморфный углерод. Полученная смесь с увеличенным содержанием нанотрубок насыпалась на свежий скол подложки пиролитического графита, а крупные фрагменты удалялись при помощи воздушной пушки.

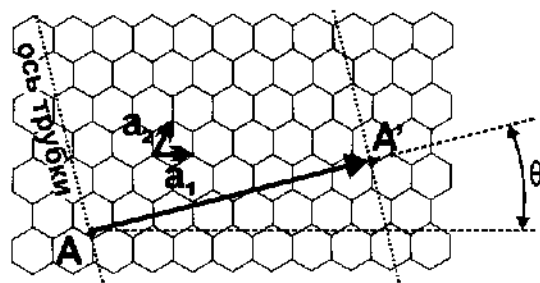


Рис. 1.5. Углеродные нанотрубки образуются при скручивании графеновых плоскостей в цилиндр, соединяя точку А с А'. Угол хиральности определяется как θ

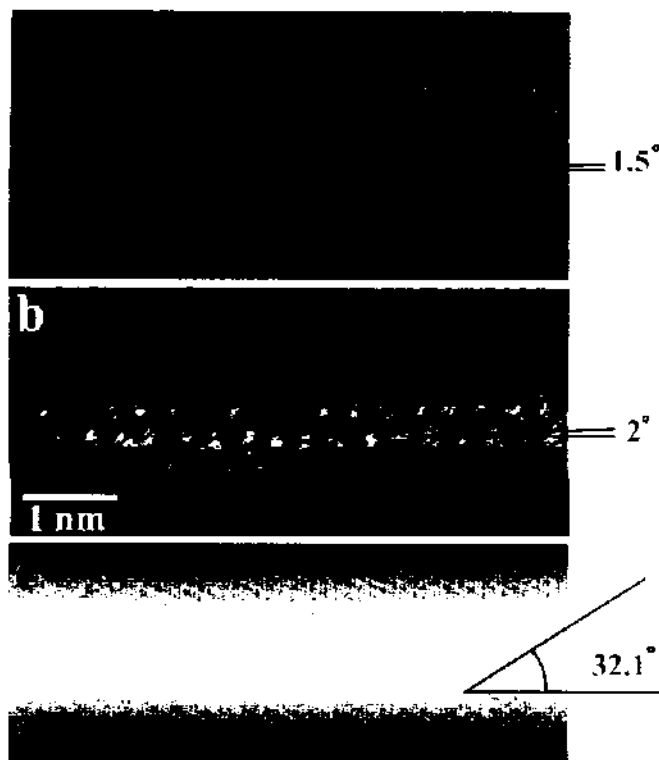


Рис. 1.6. СТМ-изображение углеродных нанотрубок с атомарным разрешением. Для каждой нанотрубки показан угол хиральности между рядами гексагонов и осью: *a*, *b* — две хиральные нанотрубки с малым углом; *c* — хиральная нанотрубка с большим углом

СТМ-измерения проводились в режиме постоянного тока с минимальным усилением обратной связи. Напряжение между зондом и подложкой составляло 20–100 мВ, ток задавался для различных измерений в диапазоне 40–200 пА. Большой разброс параметров сканирования связан с различными электрическими характеристиками исследуемых нанотрубок, влиянием слоя адсорбата и величиной контактного сопротивления между трубкой и подложкой.

Как было отмечено выше, хиральность нанотрубок и их диаметр полностью детерминируют геометрические параметры нанотрубок. В свою очередь, структура бездефектных трубок определяет электрические свойства (металлические или полупроводниковые трубки). Общее правило гласит, что нанотрубки обладают металлическими свойствами в том случае, когда разность $(n - m)$ кратна трем, и полупроводниковыми в остальных случаях [15]. Причем изменение угла хиральности на доли градуса и диаметра нанотрубки на единицы ангстрем может привести к существенным изменениям в проводимости. Данное обстоятельство требует максимальной точности при проведении измерений.

Для получения достоверных данных прежде всего необходимо получить атомарное изображение нанотрубки высокого разрешения. Угол измеряется между осью нанотрубки и наиболее плотно упакованными рядами атомов. Причем следует учитывать особенность получения сканированных изображений атомной структуры графита в СТМ, когда структура поверхности отображается только половиной атомов, с перекрывающимися орбиталями атомов второго подслоя [16]. Влияние подслоя неизбежно и в случае нанотрубок, причем как многослойных, так и однослойных. Погрешность в измерениях может вносить и цилиндрическая форма трубок, так как при получении сканированного изображения в режиме постоянного тока результат представляет собой конволюцию поверхности зонда и нанотрубки.

На рисунке 1.6 представлены результаты исследования поверхности нескольких нанотрубок. Для них были вычислены угол хиральности, количество атомов в сечении, перпендикулярном оси нанотрубки, и ее диаметр. Результаты измерения представлены в табл. 1.1. Приведены значения, полученные непосредственным измерением ширины и высоты видимой части нанотрубок на подложках.

Угол хиральности нанотрубок, имеющих малый диаметр, как можно видеть из рис. 1.6а, б, близок к нулю с точностью до возможных ошибок измерений. Следует отметить, что на рисунке 1.6а более четко прослеживается гексагональная структура, состоящая из шести

атомов, тогда как нанотрубка на рис. 1.6в имеет треугольную структуру, состоящую только из половины реально составляющих нанотрубку атомов. Эффект, связанный с проявлением и исчезновением второго подслоя атомов, в изображении рельефа наблюдается и при сканировании поверхности пиролитического графита при вариации параметров сканирования, таких как напряжение и ток. Эти параметры определяют расстояние между поверхностью подложки и острием зонда, что в конечном счете определяет распределение по сечению плотности тока туннелирующих электронов и вид получаемого изображения. Естественно, электрические свойства нанотрубок, а именно их полупроводниковый или металлический характер проводимости, будут усиливать этот эффект. Нанотрубки большего диаметра (рис. 1.6с) могут иметь, по-видимому, несколько слоев в своей структуре, и появление заметного угла хиральности ($32,1^\circ$) не вносит больших возмущений в энергетическую структуру трубок.

Таблица 1.1

Обозначение трубки	α ($^\circ$)	Число видимых нано-атомов	Ширина (нм)	Высота (нм)	Диаметр свободной нанотрубки (эллиптическое сечение трубки на подложке) (нм)	Диаметр свободной нанотрубки (счет атомов) (нм)
а)	1,5	8	2,5	0,43	1,04	1,36
б)	2	4	1,8	0,22	0,62	0,63
в)	32,1	13	7,0	1,30	3,0	3,17

В табл. 1.1 приведены значения диаметров, полученные непосредственным измерением ширины видимой части нанотрубки. В [18] проводятся аналогичные измерения с учетом поправки на уширение рельефа изображения, вызванного цилиндрической формой нанотрубки. Данная форма вызывает изменение направления вектора плотности туннельного тока, что приводит к уширению рельефа получаемого изображения. Авторы указанной работы вводят поправочный коэффициент на основе измерения угла между направлениями нанотрубки и осью скручивания, соответствующими типами «зигзаг» и «кресло». Принимается во внимание, что данный угол должен оставаться постоянным, однако не производится анализ его искажения, вызванного округлением. Кроме того, под действием ван-дер-ваальсовых сил со стороны подложки нанотрубка не способна сохранять свою

правильную цилиндрическую форму и в сечении приобретает «сплюснутый» вид [18]. Измеренная высота подтверждает сделанное предположение: высота нанотрубки на рис. 1.6б равна 0,22 нм, на рис. 1.6с — 1,3 нм. С другой стороны, силы, действующие со стороны зонда, также могут приводить к сплющиванию трубок. Изгиб поверхности трубок может стать особо ощутимым при проведении измерений в атмосферных условиях (так называемый «самосжатый» метод туннелирования).

В ряде теоретических работ [19] проводится анализ искажения постоянной решетки графита, связанного с деформацией плоскостей. Считается, что искажение является незначительным и отклоняется на доли процента от постоянной решетки графита. Таким образом, диаметр нанотрубки можно рассчитать, зная количество атомов, которые укладываются по окружности для нехиральной нанотрубки и располагаются по траектории, максимально приближенной к окружности в случае хиральной нанотрубки. В последнем случае полученный результат должен быть спроецирован на нормаль к оси трубки. При этом можно ошибиться на один-два атома, находящиеся на боковых поверхностях. Оценить диаметр нанотрубок можно и из предположения о том, что поперечное сечение нанотрубок на поверхности близко к эллиптическому. Результаты расчетов диаметров свободных нанотрубок двумя способами приведены в табл. 1.1. Можно видеть, что отношение измеренных величин ширины трубки к ее высоте меняется от 8,2 для самой узкой трубки до 5,4 для самой широкой. Отношение вычисленного диаметра свободной нанотрубки к ее измеренной высоте на подложке меняется от 2,3 до 3,2.

Таким образом, исследовано атомарное разрешение нанотрубок при атмосферных условиях, показано, что нанотрубки могут иметь различные диаметр и угол хиральности и, следовательно, обладать как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами. Показан метод измерения угла хиральности нанотрубок с учетом искажения, вызванного взаимодействием с зондом. На примере сравнения поперечных размеров нанотрубок с их высотой на подложке показано, что на диаметр существенное влияние оказывает деформация трубок на подложках. Непосредственное измерение диаметра невозможно без внесения существенной погрешности в получаемый результат. На наш взгляд, наиболее достоверными параметрами, по которым можно проводить анализ свойств нанотрубок в СТМ-режиме на воздухе, являются угол хиральности и количество наблюдаемых атомов по окружности.

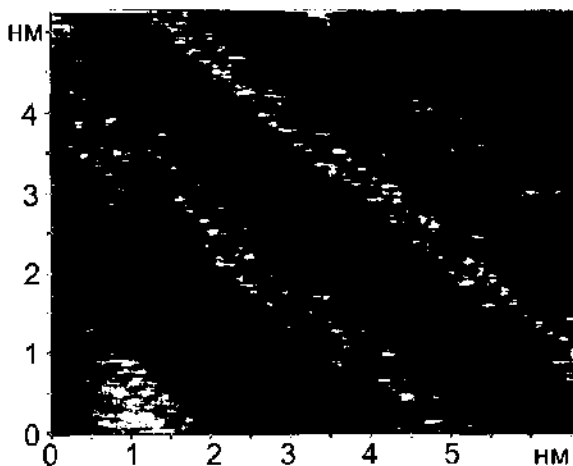


Рис. 1.7. Изображение пучка нанотрубок в сканирующем туннельном микроскопе с атомарным разрешением, размер области сканирования $5 \times 7 \text{ нм}^2$, $I = 150 \text{ пА}$, $U = 50 \text{ мВ}$, $T = 300 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$.

В массиве однослойные углеродные нанотрубки слипаются между собой, образуя пучки или канаты благодаря силам Ван-дер-Ваальса, и их разделение и исследование оказывается серьезной проблемой. Далее приводятся результаты исследования пучков однослойных нанотрубок, предоставленные нам Институтом общей физики Академии наук [20] и Институтом химической физики РАН, Черноголовка [21].

Все исследования проводились на воздухе. Для получения информации о размерах нанотрубок использовался метод постоянного тока ($I = \text{const}$) [22], а для получения информации об атомном строении трубки — метод постоянной высоты (рис. 1.7).

Результаты исследований показали, что средний диаметр однослойных нанотрубок равен 1,5 нм. Было показано, что в пучке могут рядом находиться трубки металлического и полупроводникового типа. Доля нанотрубок с полупроводниковыми свойствами составила приблизительно 75% от общего количества исследованных трубок (рис. 1.8).

Для нескольких трубок в пучках был измерен угол скручивания и диаметр в нескольких точках вдоль продольного направления. Оказалось, что у одной и той же трубки на различных ее участках угол скручивания различен при неизменном видимом диаметре.

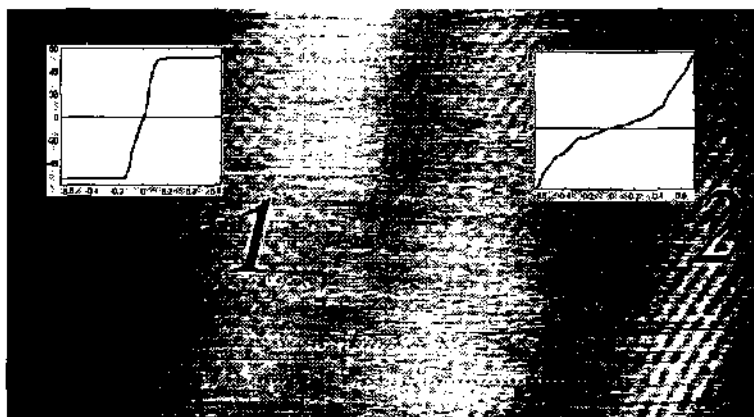


Рис. 1.8. СТМ-изображение пучка с нанотрубкой металлического (1) и полупроводникового (2) типа (на вставках — соответствующие данные туннельной спектроскопии)

Для более точного измерения угла хиральности нанотрубок использовалось двумерное численное преобразование Фурье, которое «интегрирует» ячейки атомной структуры в одну, показывая суммарную амплитуду, т.е. элементарную ячейку решетки. Для этого из поверхности трубки вычитается поверхность второго порядка, разворачивая, по сути, трубку в графеновый лист. Далее делается преобразование Фурье по квадратному участку на поверхности этого листа. При этом получается картина, позволяющая определить линию наиболее плотно упакованных атомов и, как следствие, хиральность, (рис. 1.9).

Таким образом, показано, что в пучке одностенные углеродные нанотрубки претерпевают искажения в геометрической структуре. Расчет угла хиральности и диаметра различных нанотрубок показал, что в пучках могут находиться одновременно нанотрубки как с полупроводниковыми, так и с металлическими свойствами.

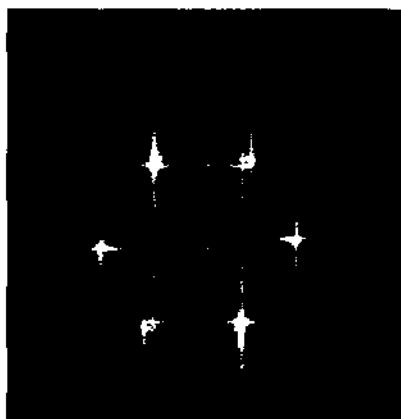


Рис. 1.9. Фурье-изображение участка поверхности углеродной нанотрубки

1.2.2. Методы селекции углеродных нанотрубок по размерам, форме, тонкой структуре

Исследования проводились на нанотрубках, извлекаемых из УСВР [13]. УСВР в форме «пуха» ультразвуковыми методами переводилась в порошкообразный вид. Далее приготавлилась водная взвесь. При отстаивании в водной смеси происходило сепарирование углеродных фрагментов в силу законов Больцмана и Архимеда. В определенных местах по высоте находилась достаточная концентрация нанотрубок для их исследования зондовыми методами. Для сухих методов исследования использовались свежеприготовленные подложки из пиролитического графита, на которые насыпалась сухая взвесь. Излишки смеси удалялись воздушной пушкой. Зондовые исследования проводились на микроскопах Solver P-47H производства компании «НТ-МДТ».

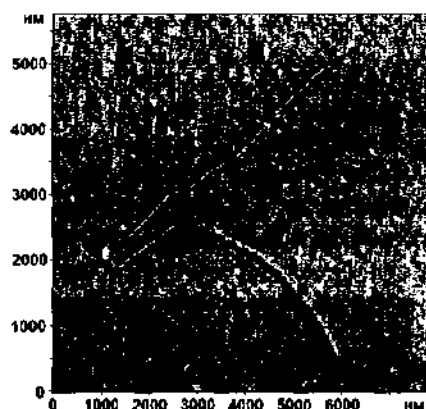


Рис. 1.10. Изображение углеродной нанотрубки, полученное в атомно-силовом микроскопе

На рис. 1.10 можно видеть нанотрубку длиной более 7 мкм, высота нанотрубки на подложке 4 нм. Эта трубка за красоту изображения была названа «топ-модель». Ширина трубок при атомно-силовых исследованиях получается значительно больше высоты. Причина этого в том, что зонды для исследования нанотрубок являются «тупыми».

В первом приближении при сканировании нанотрубки в поперечном направлении обычно характерный радиус округления острия зонда R много больше диаметра нанотрубки d , $R \gg d$. Тогда из простых геометрических соображений получается, что ширина поперечного изображения трубки / равна:

$$l/d = 2\sqrt{2R/d}.$$

Из этой формулы можно видеть, что ширина трубки может превышать ее высоту на подложке на порядок, что и наблюдается в экспериментах.

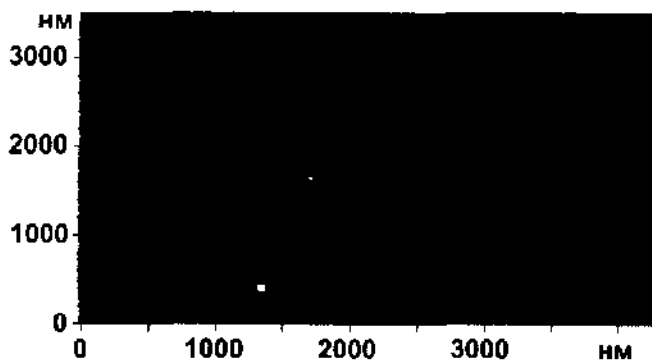


Рис. 1.11. Изображение ветвящейся нанотрубки в АСМ микроскопе из УСВР

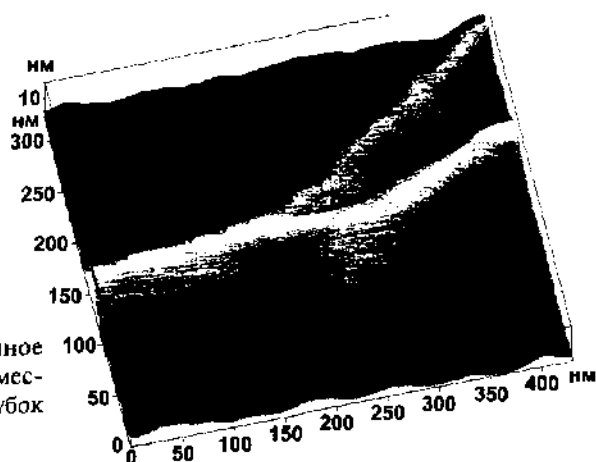


Рис. 1.12. Увеличенное АСМ-изображение места ветвления нанотрубок из УСВР

На рис. 1.11, 1.12 можно видеть ветвящиеся нанотрубки, предсказанные в 1992 году Л. Чернозатонским и Скусейра и обнаруженные нами экспериментально в углеродной смеси высокой реакционной способности. Заметим, что в научной литературе обсуждаются ветвящиеся трубки Т- и Y-типа. Трубки из УСВР в этой терминологии определяются как трубки Y-типа. В частности, канадские ученые разработали CVD-технологии производства трубок Y-типа, однако эти трубки имеют слишком большие диаметры и, на наш взгляд, не годятся для создания квантовопроводной элементной базы наноэлектроники [23].

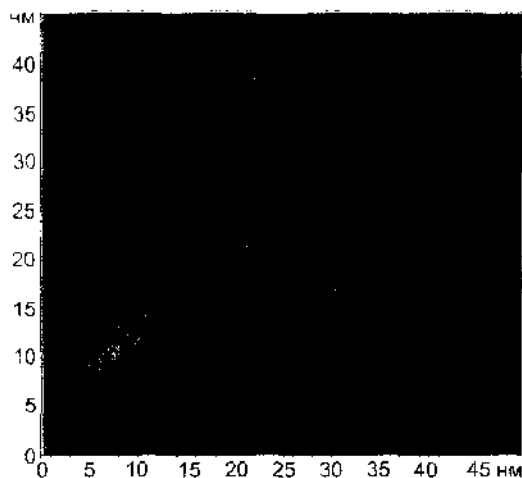


Рис. 1.13. СТМ-изображение ветвящейся нанотрубки из УСВР на подложке из пиролитического графита

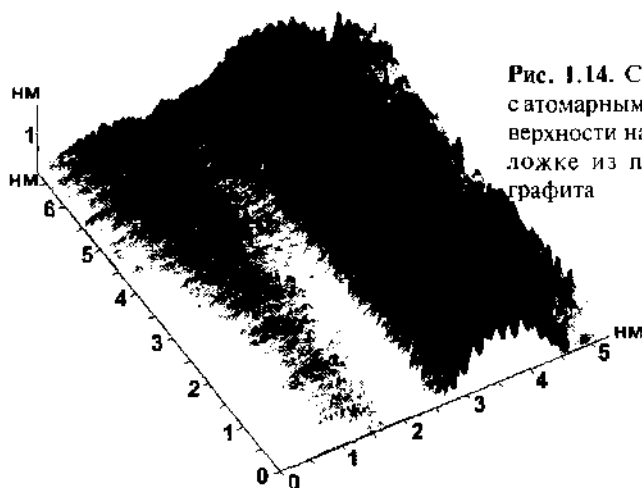


Рис. 1.14. СТМ-изображение с атомарным разрешением поверхности нанотрубки на подложке из пиролитического графита

Наш интерес к ветвящимся нанотрубкам вызван тем, что на их основе можно изготовить наноэлементы с различными функциональными возможностями, и тем, что можно использовать отечественную микроэлектронную технологию с шириной проводящих дорожек около 1 мкм. В частности, нанотранзистор можно изготовить путем присоединения ветвящейся нанотрубки из трех ветвей к трем электродам микронных размеров. При этом существенно уменьшается напряжение для управления проходящим током. Изменение исходной прово-

димости нанотрубок можно получить путем их легирования, что позволяет технология получения углеродных нанотрубок.

При туннельном исследовании нанотрубок на подложках из пиролитического графита высота и ширина нанотрубок также различаются из-за эффекта «тупого» зонда (см. предыдущий параграф). Типичная высота нанотрубок составляет 2–4 нм. На рис. 1.13 показано изображение нанотрубки ветвящегося типа, полученное в туннельном режиме. Цель этих исследований – получить атомную структуру углеродных нанотрубок. И такая цель нами была достигнута (см. рис. 1.14), по-видимому, впервые в России при комнатных температурах в обычных атмосферных условиях.

Таким образом, можно утверждать, что методы зондовой микроскопии позволяют проводить селекцию углеродных нанотрубок по размерам и форме, а также тонкой структуре поверхности с атомарным разрешением.

1.3. Зондовая нанотехнология: взгляд на развитие

Формирование нанометровых объектов с помощью зондов СТМ или АСМ, зародившись как искусство и демонстрировавшее уникальные результаты, все больше становится востребованным для создания элементной базы наноэлектроники, создания запоминающих устройств с терабитным объемом памяти. Тем самым понятие «зондовая нанотехнология» становится все более определенным и достаточно распространенным.

В ближайшие 5–10 лет следует ожидать прорыва в зондовых технологиях, поскольку резко возросли инвестиции и интенсивность исследований. Человечество ждет от развития и использования нанотехнологий резкого улучшения качества жизни [24].

В 1959 году Ричард Фейман, по-видимому первый идеолог нанотехнологии, пророчески писал: «В 2000-м году, когда они оглянутся назад, в наше время, они удивятся, почему вплоть до 1960 года никто не начал серьезно продвигаться на этом направлении...» [25]. 11 октября 1985 года был зарегистрирован патент США [26], где одним из соавторов был нобелевский лауреат, соавтор изобретения СТМ. В этом патенте указывалось на возможность переноса атомов с острия зонда на подложку без рассмотрения детальных механизмов. А 4 декабря 1985 года в редакции научно-технического журнала «Электронная

промышленность» была зарегистрирована статья [27], в которой рассматривался перенос атомов с острия туннельного зонда на подложку в сильном электрическом поле. Однако идеи, развиваемые в работе, оказались столь необычными и невоспринимаемыми, что статья была удостоена печати только в 1991 году с первоначальной датой регистрации. Таким образом, можно считать, что в 1985 году зародилась зондовая нанотехнология.

Прошедшие годы отмечены уникальными достижениями зондовой нанотехнологии, которые в большей мере являются элементами искусства. Д. Эйглер и Э. Швайцер из Алмаденского исследовательского центра корпорации IBM написали трехбуквенное название своей фирмы с помощью 35 атомов инертного газа — ксенона, точно размещенных на поверхности кристалла никеля при температуре 4К. Позднее с помощью молекул СО был нарисован «человечек» на поверхности платиновой подложки в таких же условиях. Эти и другие достижения с манипулированием отдельными атомами на подложке с помощью зонда СТМ, полученные в сверхвысоком вакууме, обошли многие научно-популярные журналы мира. Они являются историческими вехами и иллюстрируют большие возможности зондовых методов, которые могут быть использованы в будущем, например при сборке уникальных наноэлементов или наноэлектронных схем на подложках и создании терабитных запоминающих устройств. И для этого есть серьезные основания — недавно опубликована работа [28], результаты которой свидетельствуют о том, что создание запоминающих устройств сверхбольшой емкости — дело ближайшего будущего. В этой работе, по существу, осуществлена запись информации с помощью атомов кремния, находящихся на золотых дорожках. В свою очередь, золотые дорожки нанометровой ширины были образованы на кремниевой подложке методом самоорганизации.

Одним из существенных недостатков зондовых нанотехнологий является низкая производительность процессов, осуществляемая одним зондом. Для преодоления этого недостатка разработчики пошли по пути создания многозондовых матричных устройств [29], работающих одновременно на одной подложке и расположенных на одном держателе. Спроектировано микромеханическое устройство «Millipede» для параллельной записи/считывания информации. Чип с размерами 3×3 мм состоит из 1024 зондов.

Методы зондовых нанотехнологий весьма разнообразны, при этом используются многие известные физические эффекты [30]. В МИЭТ развивается концепция зондовой нанотехнологии, реализуемой в газах и жидкостях при атмосферном и более высоком давлении. Было доказано, что можно получить результаты, не уступающие по многим параметрам нанотехнологии в глубоком вакууме, если соответствующим образом подобрать технологические носители ультравысокой чистоты. Для осуществления группы технологических операций необходим временной интервал, не превышающий некий критический, в течение которого обрабатываемые пластины находятся в «чистом» виде. За пределами этого интервала вследствие различных внешних воздействий высокое качество обработки пластин не гарантируется.

На рис. 1.15 показаны результаты локального анодного окисления титановой пленки в обычных атмосферных условиях при влажности 30–40%. Высота дорожек определяется в основном вытеснением окислов титана меньшей плотности из объема пленки. Ширина дорожек определяется главным образом радиусом закругления острия зонда.

Методом локального анодного окисления пленок титана, тантала, алюминия были созданы планарные квазиодномерные микроконтакты, проявляющие ряд нелинейных вольт-амперных характеристик, в том числе наблюдались вольт-амперные характеристики с отрицательной дифференциальной проводимостью. Обнаружены также особенности проводимости таких каналов, связанные с квантованием поперечной энергии носителей тока [31].

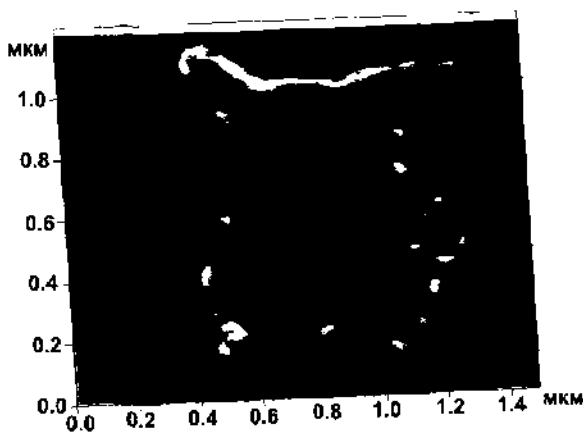


Рис. 1.15. «Пикачу» нарисован на титановой пленке методом локального зондового окисления в обычных атмосферных условиях

Квантовые свойства квазиодномерных микроконтактов существенно зависят от свойств поверхности проводящего канала. Методами локального анодного окисления, по-видимому, трудно добиться высокого качества поверхности квазиодномерных микроконтактов. В связи с этим одним из новых продолжений развития элементной базы наноэлектроники на основе квазиодномерных проводов является использование углеродных нанотрубок. Синтезированные нанотрубки переносятся на поверхность матричного кристалла и далее размещаются и закрепляются между выбранными электродами, как правило, с помощью зонда АСМ.

На рисунке 1.16 представлен рельеф двухэлектродного элемента с нанотрубкой, легированной Pt-Pd. Предельные токи, которые разрушали элементы, превышали 1 мкА. При этом «испарялись» участки золотых электродов, на которых лежали концы нанотрубок.

Созданы макеты транзисторов на основе пучков одностенных углеродных нанотрубок (подробнее см. главу 3). Управление проводимостью осуществляется из-под легированного слоя кремниевой подложки, отделенного от нанотрубок с электродами слоем окисла.

На основе углеродных нанотрубок возможно создание сверхчувствительных сенсоров токсических газов и паров. На рис. 1.17 изображен макет сенсора, созданный на основе пучков углеродных нанотрубок. При наличии двух молекул хлора на миллион молекул воздуха (0,2 ppm) проводимость сенсора меняется на порядок.

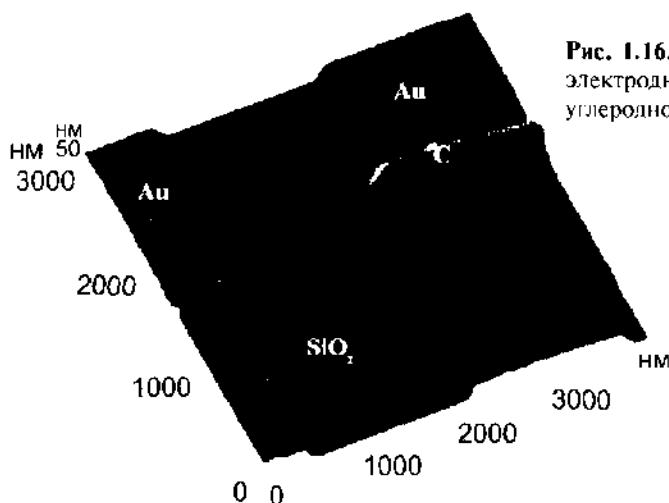


Рис. 1.16. Рельеф двухэлектродного элемента с углеродной нанотрубкой

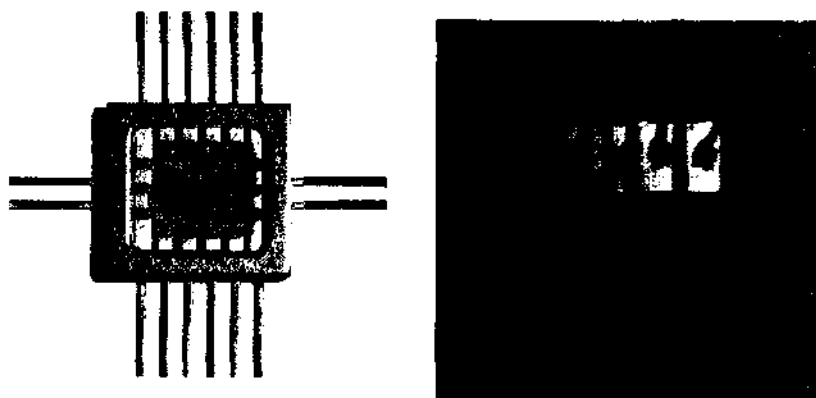
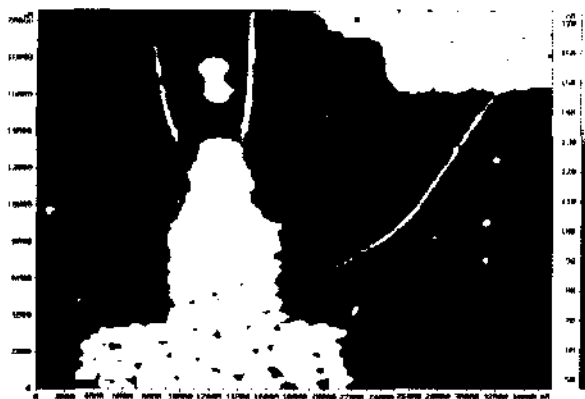


Рис. 1.17. Макет сенсора с пучком одностенных углеродных нанотрубок для определения остаточных паров хлора в воздухе: *а* — внешний вид макета; *б* — вид кристалла с электродами

Рис. 1.18. Углеродные нанотрубки, выращенные между планарными электродами из паров этанола с применением никелевых катализаторов.



Определенные надежды возникают при создании дискретных элементов нанозлектроники в связи с успехами в развитии технологии выращивания углеродных нанотрубок непосредственно между планарными электродами (рис. 1.18).

Таким образом, зондовые методы формирования наноразмерных объектов прошли путь от элементов искусства к реальным устройствам. Далее наше внимание будет сосредоточено на зондовых технологиях, обеспечивающих создание элементной базы нанозлектроники на основе квазиодномерных микроконтактов, проявляющих свойства квантовых проводов.

Литература

1. Мионов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М.: Техносфера, 2004. — 143 с.
2. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. СПб.: Наука, 2001. — 51 с.
3. Бахтизин Р.З., Галлямов Р.Р. Физические основы сканирующей зондовой микроскопии. Уфа: РИО БашГУ, 2003. — 82 с.
4. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров. / Под ред. И.В. Яминского. М.: Научный мир, 1997 — 86 с.
5. Джагулов Р.Г., Ерофеев А.А. Пьезокерамические элементы в приборостроении и автоматике. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
6. Ерофеев А.А., Бойцов С.В., Поллевкин Т.А. Пьезокерамические микроманипуляторы для сканирующей туннельной микроскопии // Электронная промышленность. — 1991. — Вып. 3. — С. 54–57.
7. А.с. №147232 с приоритетом от 14.07.87. Растровый туннельный микроскоп. А.С. Коньков, В.К. Неволин. Опубл. 07.04.89. Бюл. №13.
8. Ефимов А.П. Акустика: Справочник. — М.: Радио и связь, 1989. — 336 с.
9. Бессольцев В.А., Боровик Д.И., Гусев А.Н. и др. Сканирующий туннельный микроскоп для локального воздействия в нанометровой области // Электронная промышленность. — 1993. — № 10. — С. 15–17.
10. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature — 1991. — Vol. 354. — P. 56.
11. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Пер. с англ. под ред. Л.А. Чернозатонского. — М.: Техносфера, 2003. — 335 с.
12. Неволин В.К., Петрик В.И., Строганов А.А. и др. Атомная структура нанотрубок из углеродной смеси высокой реакционной способности // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29. — Вып. 8. — С. 84–90.
13. Петрик В.И. Патент РФ № 2128624 с приоритетом от 17.10.97. Способ получения углеродной смеси высокой реакционной способности и устройство для его осуществления.
14. Минаев В.В., Неволин В.К., Петрик В.И. Нанотрубки из углеродной смеси высокой реакционной способности // Микросистемная техника. — 2002. — № 1. — С. 41–42.
15. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Eklund P.C. Science of fullerene and carbon nanotubes. Academic Press, San Diego, 1996.
16. Эдельман В.С. Сканирующая туннельная микроскопия // ПТЭ. 1989, № 5. — 1989. С. 25–49.
17. Venema L.C., Meunier V., Lambin Ph., et al. Atomic structure of carbon nanotubes from scanning tunneling microscopy // Physical Review B. — Vol. 61. — No 4. P. 2991–2996.
18. Hertel T., Walkup R.E., and Avouris P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces // Physical Review B 1998-II Vol 58, No 20. — P. 870–873.
19. Ajayan P.M., Ebbesen. Nanometer-size tubes of carbon // Rep. Prog. Phys. 60. 1997. — P. 1025–1062.

20. Obraztsova E.D., Yurov V.Yu. et al. NanoStructured Materials. — 1999. — Vol 11. P. 295.
21. Шульга Ю.М., Мурадян В.Е. и др. Сборник научных трудов «Фуллерены и фуллереноподобные соединения». — Минск: БГУ, 2000. — С. 41–48.
22. Bobrinetskii I.I., Chaplygin Yu. A., Nevolin V.K., et al. The atomic structure of nanotubes synthesized from a highly reactive carbon mixture // Technical Physics Letters. — 2003. — Vol 29. — No 4. — P. 347–349.
23. Papadopoulos C. et al. Physical Rev. Letters — 2000. — Vol 85. — No 16. — P. 3476–3479.
24. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса; Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. — М.: Мир, 2002. — 293 с.
25. Schneider C., Hameroff S., Voelker M. et al. Scanning tunneling engineering. // J. of Microscopy. — 1988. — Vol 152. — Part. 2. P. 586–587.
26. Пат. №4550257 США. Oct. 11, 1985. Narrow line width Pattern Fabrication / G. Binning, M. Feenstra, T. Hedgson et al.
27. Неволин В.К. Управляемый массоперенос с нанометровым разрешением // Электронная промышленность. — 1991. — № 3. С. 30–32; Он же. Первый туннельный микроскоп в Зеленограде // Электронная техника. — Сер. 3. Микроэлектроника 1998. — Вып. 1 (152) — С. 74–75.
28. Bennewitz R., Crain J.N., Kirakosian A. et al. Atomic scale memory at a silicon surface // Nanotechnology. — 2002. — No 13. — P. 499–502.
29. <http://www.research.ibm.com/>
30. Неволин В.К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии. — М.: МИЭТ. 1996. — 90 с.
31. Bobrinetskii I.I., Korneev N.V., Nevolin V.K. Differential conductance of planar microcontacts formed by conductive a probe // Physics of Low-Dimensional Structures. 3/4. — 2001. — P. 183–188.

ГЛАВА 2

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ПРОВОДЯЩЕГО ЗОНДА

В данной главе изложены физические основы зондовой нанотехнологии. Для построения теории технологических процессов используются опыт и знания эмиссионной электроники, автономной микроскопии, физики плазмы, теории полупроводников, механики сплошных сред, кинетики сорбционных процессов на поверхностях твердых тел. Описаны технологические приемы, которые были реализованы в обычной вузовской лаборатории. Рассматривается зондовая нанотехнология в газах и жидкостях при атмосферном давлении, полагая, что это один из оптимальных путей развития нанотехнологии.

Методология исследований всегда опиралась на теоретическую модель процесса. Затем проводились эксперименты, как правило подтверждающие и уточняющие теорию. Этот путь исследований позволял достаточно быстро продвигаться вперед.

2.1. Физико-химические эффекты в зондовой нанотехнологии

В СТМ при напряжении между зондом и подложкой 5 В и расстоянии между ними 0.5 нм возникают электрические поля приблизительно 10^8 В/см, сравнимые с внутриатомными. Преимуществами таких полей являются их локальность, по крайней мере в областях на поверхности подложки с поперечником (радиусом закругления зонда) до 20 нм и низкие приложенные напряжения, которые не могут вызывать ионизацию молекул и атомов в межэлектродном зазоре [1]. При таких полях возможны плотности токов электронной эмиссии до 10^8 А/см², которые можно оценить по формулам Фаулера – Нордгейма:

$$j = 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-6.836 \cdot 10^7 \phi^{3/2} \Theta / E\right), \quad (2.1)$$

$$\Theta = 0,935 - 10,79 \cdot 10^{-8} E / \phi^2,$$

где E — напряженность электрического поля, В/см; ϕ — работа выхода электрона из электрода, к которому приложено электрическое поле, В. Сверхплотный пучок электронов из зонда может вызвать на подложке локальный разогрев. Локальное повышение температуры по радиусу вдоль поверхности от оси пучка для изотропных подложек можно оценить по формуле:

$$\delta T(r) = \frac{UI}{4\pi\kappa l} \left(2 \frac{l}{r} \left(1 - e^{-r/l} \right) - e^{-r/l} \right), \quad (2.2)$$

где U — напряжение, приложенное к электродам; I — туннельный ток; κ — коэффициент термической проводимости подложки; l — длина неупругого рассеяния электронов в подложке.

Электростатическое поле между зондом и подложкой порождает также нормальное к поверхности электродов механическое напряжение:

$$\sigma = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 E^2, \quad (2.3)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды между зондом и подложкой; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Это поле

может быть достаточным для локальных упругих и пластических деформаций поверхности металла. Например, на воздухе при полях $E > E_0$ (E_0 – электростатическое поле порога пластической деформации), где

$$E_0 = 2,1 \cdot 10^3 \tau^{\frac{1}{2}}, \text{ В/см}, \quad (2.3a)$$

(τ – механическое напряжение, при котором начинается пластическая деформация, Па), возможна локальная пластическая деформация металлической подложки в виде бугорков. При этом более жесткий зонд может оставаться неизменным.

Для полупроводниковых подложек, когда внешнее электрическое поле проникает в объем полупроводника, ситуация усложняется, при этом возможна, в частности, локальная глубинная деформация подложек.

С помощью сильного электрического поля в области между зондом и подложкой возможна заметная поляризация молекул среды и их перестройка (например, геометрическая изомерия), а за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул и легирующих примесей возможно образование проводящих молекулярных мостиков из адсорбата либо из жидкого диэлектрика. При этом существует критическое электрическое поле E_m для образования молекулярных мостиков:

$$E_m = \frac{l}{\alpha} \left[\left(\mu^2 + 2\alpha kT \right)^{\frac{1}{2}} - \mu \right], \quad (2.4)$$

где μ – постоянный дипольный момент молекулы; α – ее поляризуемость; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана.

При $E > E_m$ поляризованные молекулы будут связаны диполь-дипольным взаимодействием и ориентированы в направлении внешнего поля. При $E < E_m$ тепловое движение молекул должно разрушать мостики. Наконец, при полях $E > E_p$ возможно полевое испарение отдельных атомов и их комплексов с зонда или подложки. Значение электрического поля E_p для осуществления массопереноса в виде положительных ионов можно вычислить по формуле:

$$E_p^+ = \min \left\{ (\beta e)^{-3} \left(\lambda + \sum_{k=1}^B I_k - \beta \phi \right)^2 \right\}, \quad (2.5)$$

где e — заряд электрона; β — кратность ионизации испаряемого атома; I_k — потенциал k — кратной ионизации атома; λ — энергия испарения атома, ϕ — работа выхода электрона. Из формулы (2.5) следует, что иногда энергетически выгодно испарение двух и болеекратно ионизованных частиц вместо однократно ионизованных атомов. Выражение для плотности тока испаряемых ионов при комнатных температурах и ниже можно приближенно записать в виде:

$$j = j_0 \chi(E - E_p), \quad (2.6)$$

где j_0 — плотность тока насыщения ионов, определяющаяся условиями на электроде, с которого происходит испарение:

$$\chi(E - E_p) = \begin{cases} 1, & E \geq E_p \\ 0, & E < E_p \end{cases}.$$

Для массопереноса в виде отрицательных ионов имеем:

$$E_p^- = \min \left\{ (\beta e)^{-1} \left(\lambda - \sum_{k=1}^{\beta} A_k + \beta \phi \right)^2 \right\}, \quad (2.6a)$$

здесь A_k — сродство к электрону в k -кратном зарядовом состоянии; β — кратность зарядового состояния атома; ϕ — работа выхода электрона.

Для стационарного полевого испарения атомов, очевидно, должно выполняться условие, при котором пороговое поле для пластической деформации должно превышать критическое поле атомного массопереноса:

$$E_0 > E_p.$$

В противном случае вместо испарения атомов полем будут возникать металлические перемычки между зондом и подложкой. Поскольку поля E_p велики ($\sim 10^8$ В/см), актуальной является проблема понижения величины этих полей. При существенном разогреве одного из электродов возможен конкурирующий процесс — просто термическая десорбция частиц с острия, усиленная полем [2].

При лазерном облучении электродов в межэлектродном зазоре для образования на поверхности электродов возбужденных атомов вместо величины I_k в формуле (2.5) для E_p необходимо использовать $I_k^* = I_k - h\nu$, где ν — частота резонансного возбуждения атомов; h — постоянная Планка.

Концентрация возбужденных атомов определяется соотношением:

$$N_1 = N_0 \frac{\rho(\nu) B_{10}}{\rho(\nu) B_{10} + A_{01}},$$

где N_0 — концентрация атомов в основном состоянии; $\rho(\nu)$ — плотность лазерного излучения на частоте ν ; B_{10} — коэффициент вероятности перехода из основного состояния в возбужденное; A_{01} — вероятность спонтанного перехода из возбужденного состояния в основное. Используя метастабильные уровни, для которых величина A_{01} мала, можно существенно снизить плотность необходимого электромагнитного излучения. Заметим, что с помощью перестраиваемого лазерного излучения можно управлять избирательностью процесса полевого массопереноса.

Электронные токи с плотностями до 10^9 А/см², которые могут протекать в СТМ, вызывают не только локальный разогрев подложки. Может оказаться существенным влияние пондеромоторных объемных сил, распределенных с плотностью:

$$F = \frac{1}{c} [\vec{j}, \vec{B}], \quad (2.7)$$

где c — скорость света; B — индукция магнитного поля, которое создается втекающим в подложку током. Как показывает опыт, через зонды СТМ из вольфрама в защитной среде можно пропускать кратковременные токи до 100 мА. Такие токи создают небольшие магнитные поля, однако за счет сверхбольших плотностей токов значение электродинамической силы может быть существенным.

При удельных энергиях электронного пучка более 10^6 Вт/см² возрастают механические силы, действующие на облучаемый участок и обусловленные давлением на приповерхностный слой самого электронного пучка. Давление электронного пучка можно оценить по формуле:

$$F_e = jmv/e = 1,06 \times 10^{-3} \frac{P_e}{\sqrt{W}}, \quad (2.8)$$

где e , m , v — заряд, масса и скорость электронов соответственно; P_e — удельная мощность, Вт/см²; W — энергия электронов в ускоряющем поле, кэВ; F_e — давление, Па.

Таким образом, основными физическими факторами, определяющими процессы нанотехнологии, являются: локальные электрические поля, сравнимые с внутримолекулярными и атомными; сверхбольшие плотности токов до 10^9 А/см² и их электродинамическое воздействие; сверхплотные локальные потоки тепла, вызванные протекающими токами; возможны и внешние иницирующие воздействия.

При взаимодействии ускоренных электронов с твердым телом может происходить множество взаимосвязанных процессов, приводящих к необратимым изменениям в локальной приповерхностной области образца, которые не описываются в общем случае простыми соотношениями и должны рассматриваться в каждом конкретном случае.

В обычных атмосферных условиях поверхности зонда и образца покрыты слоем адсорбата. Главным образом это адсорбированная вода. В связи с этим толщина слоя адсорбата определяется относительной влажностью воздуха при заданных атмосферном давлении и температуре воздуха [3] (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1. Толщина адсорбата из воздуха на образцах (нм)

Влажность	Материал образца			
	Au	Пиролитический графит	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *
30%	(5,2–5,6) ±0,5	(0,5–0,7) ±0,3	(2,5–2,8) ±0,1	(2,7–3,0) ±0,7
50%	(6,6–7,0) ±0,6	(0,7–1,0) ±0,4	(3,3–3,7) ±0,1	(3,4–3,7) ±0,7
70%	(7,6–8,0) ±0,7	(0,7–1,0) ±0,6	(4,0–4,4) ±0,3	(4,2–4,5) ±0,9

*Естественный оксид

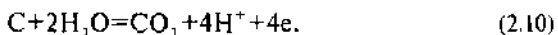
При наличии тока между зондом и подложкой возможно проведение электрохимических реакций, в частности реакции анодирования подложки. Для этого в качестве подложек используются анодоксиляемые металлы. Например, реакция анодирования титана может происходить согласно формуле:



Реакция сдвигается в сторону окисления за счет инъекции электронов с зонда и оттока положительных ионов водорода на зонд.

С помощью проведения этой реакции можно металлические пленки наноразмерной толщины окислять на полную глубину и, таким образом, «вырезать» нужный нам элемент, электрически не связанный с остальной пленкой, поскольку возникающие окислы являются, как правило, непроводящими.

Весьма перспективно проведение реакций электрохимического окисления на проводящих углеродных пленках наноразмерной толщины. В этом случае возможно проведение следующей реакции:



В результате этой реакции выделяется углекислый газ и «вырезанный» элемент на подложке отделен от остальной углеродной пленки зазором шириной порядка диаметра острия зонда. Это пример одной из экологически чистых реакций в зондовой нанотехнологии.

В заключение отметим, что здесь рассмотрены отдельные хорошо известные эффекты, дающие основу для понимания происходящих явлений. В реальных технологических опытах, как правило, они проявляются одновременно в различных сочетаниях и необходимы значительные усилия для установления закономерностей процессов.

2.2. Концепция зондовой нанотехнологии в газовых и жидких средах

В газовых и жидких средах при атмосферном и более высоком давлении можно получить результаты, не уступающие по многим параметрам нанотехнологии в глубоком вакууме, если соответствующим образом подобрать технологические носители ультравысокой чистоты. Для осуществления группы технологических операций необходим временной интервал, не превышающий некий критический, в течение которого обрабатываемые подложки находятся в «чистом» виде. За пределами этого интервала вследствие различных внешних воздействий высокое качество обработки подложек не гарантируется.

Сравним условия технологии в вакууме, газах и жидкостях. Оценим времена, за которые подложки, находящиеся в глубоком вакууме или при давлении выше атмосферного в среде защитного нейтрального газа, покрываются равновесным слоем примесей остаточных паров и газов.

В вакуумных технологических камерах давление остаточных газов и летучих примесей устанавливается обычно таким низким, что длина свободного пробега частиц каждого газа превышает характерные линейные размеры в вакуумном объеме. В таких системах массоперенос между различными поверхностями может осуществляться непосредственным обменом частицами, и за относительно короткие времена релаксации проявляются главным образом процессы «слабой» адсорбции-десорбции [4–10].

Пусть имеется $i = 1, 2, 3, \dots, n$ различных газов и $j = 1, 2, 3, \dots, f$ различных по свойствам участков поверхностей на рассматриваемой подложке в вакуумной камере. Поскольку различные участки поверхности подложки, как будет показано ниже, практически всегда покрыты в той или иной степени адсорбированными компонентами, то можно рассматривать малые отклонения степеней покрытия от некоторого заданного уровня, такие, чтобы любые известные уравнения кинетики сорбции можно было линеаризовать и записать в классическом виде [10]:

$$\frac{d\theta_i^j}{dt} = v_{0i}^j \left[\beta^j - \sum_{k=1}^n \theta_k^j \right] - v_{1i}^j \theta_i^j, \quad (2.11)$$

где θ_i^j — степень покрытия i -м газом j -й поверхности; β^j — доля поверхности, участвующая в кинетике; v_{0i}^j, v_{1i}^j — постоянные коэффициенты, имеющие размерность частоты и характеризующие соответственно интенсивность процессов адсорбции и десорбции.

Будем считать, что в вакуумной системе поддерживается стационарный вакуум (откачиваемая система с натеканием), т.е. значения парциальных давлений P_i^j остаются все время постоянными.

Для сравнения характерных времен релаксации сорбции на различных поверхностях при различных внешних условиях считаем, что в начальный момент времени t все поверхности пластин были идеально чистыми, т.е. $\theta_i^j(t=0) = 0$.

При линеаризации уравнений кинетики сорбции относительно некоторого уровня покрытия обычно проводят переопределение коэффициентов $\beta^j, v_{0i}^j, v_{1i}^j$, и отсчет вновь ведут от $\Delta\theta_i^j(t=0) = 0$.

Проинтегрируем формально систему уравнений (2.11) и воспользуемся методом последовательных приближений. После второй итерации получаем:

$$\begin{aligned}
\theta_i^j(t) = & \frac{V_{0i}^j \beta^j}{V_i^j} \left\{ \left[1 - \exp(-\nu_i^j t) \right] \left[1 - \sum_{m \neq i}^n \frac{V_{0m}^j}{V_m^j} \left(1 - \sum_{k \neq m}^n \frac{V_{0k}^j}{V_k^j} \right) \right] + \right. \\
& + \sum_{m \neq i}^n \frac{V_{0m}^j}{V_m^j} \left(1 - \sum_{k \neq m}^n \frac{V_{0k}^j}{V_k^j} \right) \frac{V_{0i}^j}{V_i^j - V_m^j} \left[\exp(-\nu_m^j t) - \exp(-\nu_i^j t) \right] - \\
& - \sum_{m \neq i}^n \sum_{k \neq m}^n \frac{V_{0m}^j V_{0k}^j V_i^j}{V_k^j (\nu_m^j - \nu_k^j)} \left[\frac{\exp(-\nu_k^j t) - \exp(-\nu_i^j t)}{\nu_i^j - \nu_k^j} - \right. \\
& \left. \left. - \frac{\exp(-\nu_m^j t) - \exp(-\nu_i^j t)}{\nu_i^j - \nu_m^j} \right] \right\}, \\
V_i^j = & V_{0i}^j + V_{li}^j.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Из формулы (2.12) можно увидеть, что в стационарной вакуумной системе каждый газ вначале релаксирует на любой исходной чистой поверхности со «своей» частотой ν_i^j . В последующие моменты времени начинается конкуренция за «посадочные места» на поверхности, что требует учета влияния на время релаксации сорбции того газа, у которого частота релаксации ν_m^j является минимальной.

Оценим характерные времена релаксации. Для этого воспользуемся «нормальными» предэкспоненциальными факторами из [11]:

$$\begin{aligned}
\nu_e = & [10^{-4} \dots 10^{-11}] \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \frac{P}{kT}, \text{ с}^{-1}; \\
\nu_l = & [10^{11} \dots 10^{19}] \exp\left(-\frac{q}{kT}\right), \text{ с}^{-1}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

где P – парциальное давление, Па; k – постоянная Больцмана, Дж·К⁻¹; V – энергия активации при адсорбции, Дж; q – теплота десорбции, Дж.

Здесь диапазон изменения предэкспоненциальных коэффициентов учитывает известные основные механизмы сорбции. Поскольку нередко $V \ll q$, то далее для оценок положим $V = 0$.

В соответствии с формулой (2.12) характерное время «собственной» сорбции газов равно:

$$\Delta t \geq \left[(10^{-4} \dots 10^{-11}) \frac{P_i}{kT} + (10^{11} \dots 10^{19}) \exp\left(-\frac{q_i}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (2.14)$$

Из формулы (2.14) можно заключить, что все газы, имеющие теплоты адсорбции меньше $q = 67$ кДж/моль (0,66 эВ/атом), сорбируются на поверхностях при $T = 300$ К за времена менее 1 с при любых парциальных давлениях в вакуумной камере. В связи с этим необходимо ввести понятие приемлемой чистоты реальных поверхностей. Например, будем считать поверхность чистой, если суммарная степень покрытия $\Theta(t)$ на j -й поверхности ($j = 1, \dots, n$) не превышает $\Theta(t) < \theta_n = 0,1$.

Рассмотрим кинетику слаболетучих примесей, которые имеют малые частоты сорбции ν_i' и, соответственно, большие времена релаксации. Например, для примесей с $q = 134$ кДж/моль (1,4 эВ/атом) в соответствии с формулами (2.13), (2.14) имеем $\nu_{i\max} \sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и при $P \sim 0,4 \cdot 10^{-9}$ Па, $T = 300$ К, $\nu_{0\max} \sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $\Delta t \sim 10^4$ с, т. е. равновесное покрытие на исходной чистой поверхности установится примерно через три часа и составит $\theta_i < 0,05$.

Полагая, что возможны любые примеси из указанной области частот ν_1, ν_0 , можно заключить, что обычный уровень вакуума $10^{-5} - 10^{-4}$ Па не гарантирует достаточной чистоты поверхностей подложек и, следовательно, результатов вакуумной технологии, связанной с требованием приемлемой чистоты поверхностей. Сверхвысокий вакуум обеспечивает приемлемую чистоту поверхностей подложек, по крайней мере, на время, которое необходимо для работы с ними.

Рассмотрим изменение чистоты поверхностей подложек со временем, находящихся при давлении P_0 (выше атмосферного) в среде нейтрального защитного газа (например, аргона). Поскольку для нейтральных простых газов $q \ll 67$ кДж/моль практически на всех поверхностях, то в силу соотношения (2.14) можно убедиться, что атомы нейтральных газов мгновенно ($\Delta t < 10^{-2}$ с) покрывают равновесным образом все участки поверхности подложки. При этом равновесные степени покрытия θ_0^j различных участков будут относительно невелики. В частности, для аргона в соответствии с формулой (2.13) $\nu_{0\max} \sim 3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ($P_0 = 1,3 \cdot 10^5$ Па; $T = 300$ К), $\nu_1 > 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Тогда на основании формул (2.14), (2.12) имеем $\theta_i < 7 \cdot 10^{-3}$. Иначе говоря, избыточная защитная атмосфера аргона с большим запасом удовлетворяет условию приемлемой чистоты поверхности

подложки. Использование подобных слабо адсорбирующихся газов (неон, гелий) предоставляет, по-видимому, не меньше возможностей, чем использование сверхвысокого вакуума для сохранения чистоты подложек. Однако в защитных газах имеются летучие примеси, которые собственно и будут оказывать влияние на чистоту поверхности подложек.

Полагая, что доля примесей составляет примерно 10^{-3} , получаем при $P_0 = 1,3 \cdot 10^5$ Па, что их парциальные давления не превышают $P_j = 1,3$ Па. При таких давлениях остаточных газов нахождение поверхностей подложек в защитной атмосфере продолжительное время соответствует условиям хранения их в форвакууме. В частности, примеси с теплотами адсорбции $q < 32$ кДж/моль (0,33 эВ/атом) образуют степени покрытия $\theta_0^j < 0,1$. Однако в такой системе существенно изменяются условия кинетики сорбции, поскольку доставка примесей к поверхностям подложек происходит путем диффузии.

Система уравнений кинетики сорбции запишется в этом случае в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_i^j}{dt} &= v_{0i}^j \frac{n_i^j(0,t)}{n_{i0}} \left[\beta^j - \sum_{k=1}^n \theta_k^j \right] - v_{0i}^j \theta_i^j; \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} &= D_i \Delta n_i; \\ \theta_{0i}^j \frac{d\theta_i^j}{dt} &= D_i \frac{\partial n_i(x_j=0,t)}{\partial x_j}; \\ 0 &\leq \frac{n_i(0,t)}{n_{i0}} \leq 1. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Здесь $n_{i0} = \frac{P_i}{kT}$ — концентрация частиц, соответствующая стационарному парциальному давлению P_i в системе; $n_i^j(0,t)$ — концентрация частиц у поверхности, изменяющаяся со временем; D_i — коэффициент диффузии i -го газа; θ_{0i}^j — максимально возможная поверхностная концентрация частиц i -го газа на j -й поверхности.

Упростим систему уравнений (2.15). Положим, что $\sum_{k=1}^n \theta_k^j$ не превышает $\theta_i^j = 0,1$ и пренебрежимо мала по сравнению с β^j . В этом случае

исходная система уравнений расщепляется, и для каждого газа решать ее можно независимо.

Рассмотрим решение системы уравнений (2.15) в случае слаболетучих примесей, когда $v_1 \ll v_0$. Из системы уравнений (2.15) для одномерной задачи имеем:

$$\frac{d\theta}{dt} = \beta v_0 \frac{n(0,t)}{n_0}; \quad \theta_0 \frac{d\theta}{dt} = D \frac{dn(0,t)}{dx};$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad \text{при} \begin{cases} t=0, n=n_0, \\ 0 \leq x \leq \infty. \end{cases}$$

Отсюда находим:

$$\theta(t) = \frac{v_0 \beta}{h^2 D} \int_0^{h^2 D t} \exp(x) [1 - \operatorname{erf}(x)] dx, \quad (2.16)$$

где $h = \frac{\theta_0 \beta v_0}{D n_0}$.

Если $h^2 D \Delta t_{nr} \ll 1$, где Δt_{nr} — время установления приемлемого покрытия θ_n , то

$$\Delta t_{nr} = \frac{\theta_n}{\beta v_0}. \quad (2.17)$$

Формула (2.17), являющаяся справедливой при $v_0 \ll 10 \cdot \frac{D n_0^2}{\beta \theta_0^2}$,

описывает медленно адсорбирующиеся примеси. Если $D = 0,5 \text{ см}^2/\text{с}$, $n_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($P = 1,3 \text{ Па}$, $T = 300 \text{ К}$), $\theta_0 = 10^{15} \text{ см}^2$, $v_0 \ll 0,5 \text{ с}^{-1}$, то $\Delta t > 1 \text{ с}$, что эквивалентно нахождению поверхностей подложек в вакууме с $P < 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$.

Если $h^2 D \Delta t_{nr} \gg 1$, то из формулы (2.16) получаем:

$$\Delta t_{nr} = \frac{\pi \theta_n^2 \theta_0^2}{4 D n_0^2} = \frac{3 \pi \theta_n^2 \theta_0^2 S P_0 \sqrt{\pi M k T}}{8 \sqrt{2} p_i^2}. \quad (2.18)$$

Здесь S — сечение рассеяния частиц примеси на атомах нейтрального

газа. Эта формула справедлива при $v_0 > \frac{20 n_0 D}{\theta_0^2 \beta \sqrt{\pi}}$.

Если $n_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\theta_0 = 15 \text{ см}^2$, $D = 0,5 \text{ см}^2/\text{с}$, то $v_0 \gg 0,5 \text{ с}^{-1}$ и $\Delta t_{\text{ар}} \sim 0,17 \text{ с}$. Заметим, что время приемлемой чистоты поверхности $\Delta t_{\text{ар}}$ в этом случае не зависит явно от частоты адсорбции v_0 и соответствует вакуумным условиям при $P < 3 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ (хотя $P_i \sim 1,3 \text{ Па}$).

Рассмотрим кинетику сорбции примесей на поверхности в защитном газе, у которых могут быть значительными частоты десорбции. Заметим, что при $v_1 > 9v_0$ в соответствии с формулой (2.12) равновесные степени покрытия примесями будут меньше $\theta_{\text{э}} = 0,1$.

Перепишем одно из уравнений первой строки формул (2.15) в линеаризованном виде:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{v_0\beta}{n_0} [n_0 - \Delta n(0,t)] - (v_0 + v_1)\theta. \quad (2.19)$$

Граничное условие из формулы (2.15) запишем приближенно:

$$\frac{d\theta}{dt} \approx \frac{D\Delta n(0,t)}{2\theta_0\sqrt{Dt}}. \quad (2.20)$$

Тогда система уравнений (2.19), (2.20) становится замкнутой и ее решение можно записать в виде:

$$\theta(t) = \frac{v_0\beta}{v_1 + v_0} \left[1 - \left(1 + A\sqrt{t} \right)^{\frac{2(v_1 + v_0)}{A^2}} \exp \left(-\frac{2(v_1 + v_0)\sqrt{t}}{A} \right) \right], \quad (2.21)$$

где $A = \frac{2v_0\beta\theta_0}{n_0\sqrt{D}}$.

Рассмотрим случай, когда $A \ll 1$ (при $\theta_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $n_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; $D = 0,5 \text{ см}^2/\text{с}$; $\beta = 1$; $v_0 \ll 0,1 \text{ с}^{-1}$). Из формулы (2.21) получаем $\theta(t) = \theta_0\beta t$, что согласуется с формулой (2.17). При этом на частоту адсорбции v_0 налагаются практически одинаковые неравенства в одних и тех же условиях (v_1 любое!).

При $A \gg 1$ из формулы (2.21) получаем:

$$\Delta t_{\text{ар}} = \frac{v_0^2\beta^2\theta_0^2}{n_0^2D(v_1 + v_2)} L n^2 \left(1 - \frac{\theta_{\text{э}}(v_1 + v_0)}{v_0\beta} \right). \quad (2.22)$$

Если $v_i \ll v_0$, то из формулы (2.22) следует:

$$\Delta t_{nr} = \frac{\theta_0^2 \theta_n^2}{n_0^2 D},$$

что согласуется с формулой (2.18) с точностью до несущественного множителя. Рассмотренные предельные случаи для формулы (2.21) и сравнение ее результатов с ранее полученными подтверждает достаточную ее точность. Пусть частота десорбции $v_{i \max} = 8v_0$ при $P_i = 1,3$ Па, $v_{0 \max} = 3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, тогда из формулы (2.22) получаем $\Delta t = 1,45 \text{ с}$, $\theta_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $n_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; $D = 0,5 \text{ см}^2/\text{с}$, что соответствует вакуумным условиям хранения при $P < 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$.

В целом, сравнивая эффект использования атмосферы защитного газа по временам сохранения приемлемой чистоты поверхностей с вакуумными условиями для всевозможного спектра примесей, можно заключить, что эти времена одинаковы при $P_0 = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $P_i = 1,3 \text{ Па}$ и при давлении остаточных газов в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$. При более тонкой очистке защитного газа от примесей времена Δt_{nr} могут быть существенно большими.

Из рассмотрения кинетики сорбции примесей в различных внешних условиях следует, что поверхности практически всегда «закрываются» летучими примесями и остаточными газами. Естественно выбрать для «закрытия» поверхностей летучую примесь заданного состава, сорбцией которой в определенной мере можно управлять с помощью изменения температуры поверхностей подложек или десорбции в электрическом поле. Для этого необходимо выполнение условий:

$$\begin{aligned} v_i \ll v_0, v_i^{-1} >> \Delta t_x, v_{ir} >> v_{0r}, \\ \Delta t_H > (v_{ir} + v_{0r})^{-1}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

где v_{ir} , v_{0r} — частоты десорбции и адсорбции примеси при более высокой температуре, чем температуры для v_i , v_0 ; Δt_x — время хранения структуры с «закрытыми» участками поверхности; Δt_H — время поддержания высокой температуры, при которой произойдет десорбция адсорбата и подложки будут иметь приемлемую чистоту поверхности.

Например, при $T_0 = 300 \text{ К}$ пусть $v_0 = 10 \text{ с}^{-1}$, $v_i = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ($q = 118 \text{ кДж/моль}$), при $T = 500 \text{ К}$ имеем $v_0 \sim v_{0r}$, $v_{ir} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Время хранения подложек в «закрытом» состоянии в этом случае не должно превышать 2 ч (иначе может произойти замещение покрытия на участках поверхности

неконтролируемыми примесями). Для удаления заданной примеси с поверхности необходима термовспышка продолжительностью $\Delta t_n > 10^{-1}$ с.

Подчеркнем, что применение защитного газа при избыточном давлении по сравнению с атмосферным является не менее перспективным, чем применение вакуума для поддержания приемлемой чистоты поверхностей. С этой точки зрения применение и развитие технологий в атмосферных условиях является закономерным.

Рассмотрим влияние газовой среды на массоперенос между зондом и подложкой в случае, когда микроскоп работает при атмосферном давлении воздуха или технологического газа. И в этом случае длина свободного пробега частиц λ всегда много больше радиуса R острия зонда и расстояние зонд-подложка d :

$$\lambda \gg R \gg d,$$

так что в окрестности острия и подложки имеются «вакуумные» условия при наличии полимолекулярного адсорбата на поверхностях зонда и подложки.

Технологический газ, с помощью которого будет осуществляться массоперенос на подложку или с подложки, должен прежде всего быть доставлен непосредственно на подложку, по крайней мере в область расположения зонда. Для этого необходимо очистить поверхности подложки и зонда от исходного адсорбата путем его десорбции в электрическом поле и локального нагрева. В этом случае должно осуществляться непрерывное сканирование зондом выбранного участка подложки, чтобы десорбирующийся адсорбат выносился из области под зондом.

Скорость сканирования можно оценить по формуле:

$$U \cong 2R/t_c,$$

где t_c — время десорбции под действием электрического поля, оно может меняться в широких пределах согласно формулам (2.13) и (2.5). Промывка технологическим газом высокой чистоты объема микроскопа совместно с десорбцией полем и локальным нагревом позволяют очистить поверхности зонда и подложки от нежелательных примесей и покрыть их адсорбатом напускаемого газа.

Таким образом, в газовых средах можно осуществить ряд процессов, которые являются существенно производительнее, чем в сверхглубоком вакууме.

2.3. Контактное формирование нанорельефа поверхности подложек

Нередко зонды СТМ или АСМ настолько сильно прижимаются к поверхности подложки, что на ней остаются следы воздействия. В [12] было показано, что зонд СТМ может быть использован как микромеханический инструмент для обработки подложек. Для контактного формирования нанорельефа, например для выравнивания исходной поверхности подложек с помощью СТМ, выгодно использовать наличие адсорбата воздуха или другого газа, находящегося на поверхностях зонда и подложки [13]. С помощью адсорбата можно исключить «холодную сварку» между электродом и подложкой, возникновение вискерсов (англ. whisker, ус) на зонде, если предотвратить непосредственное касание электродов. Сформулируем условия контактного формирования нанорельефа поверхности подложек при наличии адсорбата. Чтобы зонд не изменял свою форму, напряжение начала его пластической деформации τ_i должно превышать аналогичное напряжение для подложки τ_0 :

$$\tau_i \geq k_i \tau_0, \quad (2.24)$$

где k_i — коэффициент запаса динамической прочности зонда, учитывающий знакопеременную нагрузку, приходящуюся на его поверхность, примем $k_i = 4$.

Если f — частота колебаний сканера, вертикально расположенного над подложкой, а Δd — амплитуда колебаний, то максимальная сила F , с которой сканер действует на подложку:

$$F = M \Delta d 4 \pi^2 f^2, \quad (2.25)$$

где M — масса сканера с зондом и его держателем. Чтобы эта сила вызвала деформацию подложки и при этом зонд оставался неповрежденным, необходимо выполнение следующего неравенства:

$$\tau_i > \frac{M \Delta d 2 \pi f^2}{R^2} > \tau_0, \quad (2.26)$$

где R — радиус касания зонда с подложкой. Если происходит контактная пластическая деформация подложки из олова с $\tau_0 = 1,1 \cdot 10^9$ Н/см² с помощью зонда из вольфрама ($\tau_i = 8,9 \cdot 10^9$ Па) при частоте $f = 10^2$ Гц, амплитуде $\Delta d = 10^{-7}$ см и радиусе касания $R = 10^{-6}$ см, $M = 5$ г, то имеем неравенство:

$$(8,9 > 3 > 1,1) \cdot 10^5 \text{ Н/см}^2.$$

При пластической деформации подложки под действием зонда за время касания t_k происходит выдавливание адсорбата из области соприкосновения. Для предотвращения непосредственного касания зонда с подложкой необходимо выполнение условия $t_k < t_B$, где t_B — время выдавливания адсорбата.

Очевидно, за время движения зонда к подложке адсорбат должен приходить в равновесное состояние, т.е. $2\pi/f - \tau_k > t_z$, где t_z — время закрытия адсорбатом поверхности электродов. Это время можно оценить по формуле:

$$t_z = \frac{1}{\nu_0 + \nu_1}, \quad (2.27)$$

где ν_0 , ν_1 — частоты адсорбции и десорбции адсорбата, которые можно оценить из формул (2.13). Из этих формул можно видеть, что на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре в худшем случае времена $t_z < 10^{-2}$ с. Время выдавливания адсорбата между зондом и подложкой можно оценить приближенно по следующей формуле:

$$t_B = \frac{3\eta R^3 h_0}{2\pi M \Delta d f^2 h_B^3}, \quad (2.28)$$

где η — вязкость адсорбата; h_0 — его общая толщина на подложке и зонд до соприкосновения; h_B — толщина адсорбата, оставшаяся при контакте зонда с подложкой. Полагая, как и прежде, $M = 5$ г, $\Delta d = 10^{-7}$ см, $f = 10^2$ Гц, $R = 10^{-6}$ см, а также $h_0 = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $h_B = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $\eta \sim 10^3$ г/см·с, получаем: $t_B = 0,5$ мс.

В действительности времена выдавливания и времена удара зонда по поверхности подложки могут быть и больше (без возникновения сварки) за счет наличия пленок окислов на поверхности электродов.

На рис. 2.1 показан участок поверхности подложек из золота после четырех «отпечатков» зонда из вольфрама, проведенных последовательно во времени через интервалы времени 10–20 мин. Рисунок 2.2 иллюстрирует возможность выравнивания поверхности подложки контактным способом для последующих технологических применений. Для получения «гладких» подложек контактное формирование рельефа поверхности подложек проводилось путем сканирования при вертикальной модуляции зонда на частоте 1 кГц.

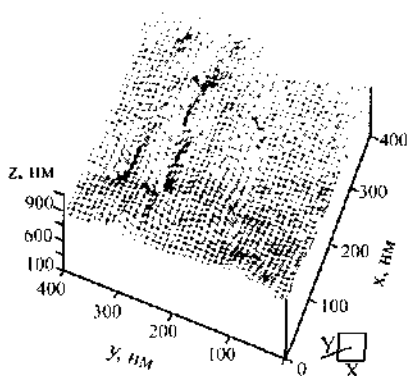


Рис. 2.1. Точечная контактная модификация поверхности золотой подложки зондом из вольфрама. Видны четыре отпечатка, сделанные в разное время

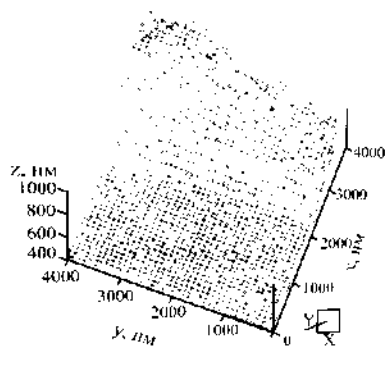


Рис. 2.2. Контактное «выглаживание» подложки из золота для проведения последующих технологических операций. Виден частично выровненный участок

Для реализации контактной нанотехнологии с помощью туннельного зонда был разработан и изготовлен совместно с Институтом сверхтвердых сплавов АН Украины зонд с проводящим кристаллом алмаза. Кристаллы алмаза легировали соответствующими примесями, в результате они становились полупроводниками с достаточной проводимостью. Для изготовления зонда полупроводящие кристаллы закреплялись в металлическом держателе так, чтобы одна из вершин кристалла была выступающей.

Зонды с алмазными остриями имеют несомненное преимущество перед металлическими зондами за счет своей твердости и износостойчивости для контактной модификации поверхностей подложек.

Контактное формирование нанорельефа можно использовать для заострения зонда СТМ или создания составного зонда с острием из материала подложки. Для этого при коротком замыкании тока между зондом и подложкой (желательно при больших токах), когда произойдет сварка зонда с подложкой, начать медленное отведение острия от подложки со скоростями менее 2 нм/с. В этом случае возникает металлический мостик между острием зонда и подложкой, который оборвется при некотором расстоянии между ними. Если образовавшийся вискер на острие зонда достаточно длинный, то туннельный ток между подложкой и зондом с вискером становится неустойчивым, возрастает

уровень шума туннельного тока. В этом случае необходим термический разогрев острия для укорочения вискера.

В АСМ одним из методов получения рельефа поверхности является контактный метод. Даже сверхмалые усилия прижатия острия зонда к поверхности подложки на уровне $10^{-5} \sim 10^{-9}$ Н приводят к деформациям поверхности в силу больших удельных давлений, создаваемых острием. В частности, в контактном методе практически нельзя сканировать полимерные пленки, однако на них можно осуществлять «рисование» с помощью ямок различной глубины, создаваемых острием.

2.4. Бесконтактное формирование нанорельефа поверхности подложек

Бесконтактное формирование нанорельефа (бугорков) на поверхности металлических подложек возможно осуществить с помощью СТМ, если для зонда и подложки выполняется неравенство (2.23). Бесконтактная пластическая деформация подложки, в свою очередь, возможна, если:

$$\tau_1 > \frac{\sigma}{\gamma} > \tau \quad (2.29)$$



Рис. 2.3. Формирование бугорков (темные области) на поверхности пленки золота, нанесенной на кремниевую подложку. (Характерные размеры бугорков $20 \times 20 \times 20$ нм)

где максвелловское напряжение σ вычисляется по формуле (2.3). Явлению локальной пластической деформации подложки может способствовать и локальное тепловыделение при прохождении больших плотностей тока в соответствии с формулами (2.1), (2.2) через поверхностные области подложки, когда ее теплопроводность невелика.

Наряду с «горячей» пластической деформацией возможна «холодная» деформация металлических подложек [14], когда тепловые эффекты менее существенны в силу высокой теплопровод-

ности подложек (рис. 2.3). Бугорки (темные области) на этой поверхности изображаются на фоне естественного рельефа поверхности.

Для осуществления бесконтактного формирования нанорельефа поверхности подложки целесообразно использовать переменное гармоническое электрическое поле на достаточно высоких частотах $\sim 10^7$ Гц [15]. Это позволяет избежать возникновения перемычек между зондом и подложкой. Как правило, обратная связь микроскопа не успевает отслеживать нарастающий бугорок, и процесс нарастает лавинно, поскольку уменьшается межэлектродный зазор и резко увеличивается электрическое поле в зазоре. В соответствии с формулами (2.3) и (2.3а) амплитуда переменного электрического поля может на весьма короткое время превышать значение E_0 , и процесс становится управляемым.

При объяснении наблюдаемых экспериментальных данных подложка и зонд рассматриваются как сплошные твердые тела. Такой континуальный подход к объяснению электростатического воздействия на приповерхностные области подложек справедлив, если имеет место неравенство:

$$l^3 \gg a^3,$$

где l — характеристический размер области воздействия; a — размер элементарной ячейки материала. В приведенных выше примерах это неравенство выполняется, поскольку $l = 10\text{--}20$ нм. Однако при этом необходимо учитывать другой возможный механизм воздействия — поверхностную диффузию атомов подложки в неоднородных электрических и тепловых полях. Поверхностная миграция атомов может проявиться и при больших l , при длительном воздействии по сравнению с характерными временами диффузии.

2.5. Локальная «глубинная» модификация поверхности полупроводниковых подложек

Для реализации этого эффекта наиболее подходящим является контактный метод АСМ. Рассмотрим локальную модификацию с помощью проводящего зонда структуры полупроводниковых подложек на некоторой глубине под их поверхностью, при этом рельеф поверхности может практически оставаться неизменным [16].

Пусть на полупроводниковой подложке 2 (рис. 2.4) имеется слой твердого диэлектрика 1, к которому прижат зонд 3 с радиусом острия

R на расстоянии d , и между зондом 3 и подложкой 1 приложено электрическое напряжение U . В отличие от металлических подложек электрическое поле проникает на заметную глубину экранирования L в полупроводниковую подложку. Значение L главным образом зависит от напряжения при прочих неизменных параметрах и может составлять десятки и сотни нанометров [17].

Ограничимся случаем, когда $d \ll R$ и $2d \ll L$. Тогда нормальную компоненту тензора максвелловских напряжений в диэлектрическом слое 1 можно записать в виде:

$$\sigma_1 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2' \left(U - \frac{\phi_0}{e} \right)^2}{8\pi \left(\varepsilon_2 d + \frac{L \varepsilon_2}{2} \right)^2}, \quad (2.30)$$

где e – заряд электрона; ϕ_0 – высота потенциального барьера области пространственного заряда полупроводника после контакта с зондом; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – диэлектрические проницаемости диэлектрического слоя и полупроводника соответственно.

Нормальную компоненту тензора максвелловских напряжений в полупроводниковой подложке в пределах слоя L можно представить следующим образом:

$$\sigma_2(z) = \frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2 \left(\frac{U - \phi_0}{e} \right)^2 \left(\frac{1-z}{L} \right)^2}{8\pi \left(\varepsilon_2 d + \frac{L \varepsilon_2}{2} \right)^2}. \quad (2.31)$$

Для определенности будем предполагать, что всегда $\sigma_1 > \sigma_2$ и $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, а механические напряжения, возникающие в зонде, не превышают предела его пластичности τ , т. е. $\sigma_1 \ll 2\tau$. Эти неравенства необходимы для сохранения рельефа диэлектрического слоя после снятия электрического поля.

Считая, что основание подложки жестко закреплено и не испытывает пространственного перемещения после подачи электрического поля, величину нормальной компоненты механических напряжений в слое L полупроводниковой пластины можно записать в виде:

$$\sigma_m(z) = \sigma_1 \left(1 - \frac{\varepsilon_1 \left(1 - \frac{z}{L} \right)^2}{\varepsilon_2} \right), \quad (2.32)$$

из которой можно судить о нарастании механических напряжений в глубь полупроводниковой пластины. В связи с этим область пластической модификации, которая начинается с порогового напряжения, может быть расположена на некоторой глубине от ее поверхности (рис. 2.4).

Границу глубины пластической модификации z_0 найдем из условия $\sigma_m(z_0) = 2\tau_r$, где τ_r — напряжение начала пластической деформации полупроводниковой подложки. «Глубинная» модификация возможна (т.е. $z_0 \neq 0$), если выполняется неравенство:

$$2\tau_r \leq \sigma_1 < \frac{2\tau_r \varepsilon_2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \quad (2.33)$$

При $\sigma_1 > \frac{2\tau_r \varepsilon_2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$ возможна поверхностная модификация подложки.

В формулу (2.30) входит величина L , которая сама зависит от величины приложенного электрического напряжения:

$$L = d \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \left[\left(1 + \frac{\varepsilon_1^2 (eU - \varphi_0)}{\varepsilon_2 d^2 2\pi e^2 n_0} \right)^2 - 1 \right], \quad (2.34)$$

где n_0 — концентрация ионизованных примесей, которые считаются равномерно распределенными. Решая совместно соотношения (2.32) и (2.34), найдем область значений электрических напряжений, при которых возможна «глубинная» модификация подложки. Радиус области модификации r (рис. 2.4) при прочих неизменных условиях также будет определяться приложенным электрическим напряжением.

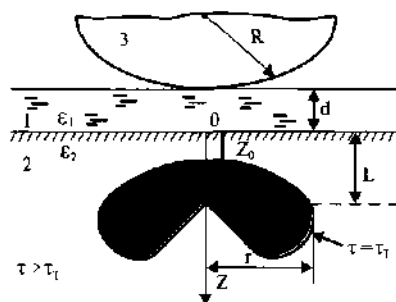


Рис. 2.4. Схематическое изображение области локальной модификации под поверхностью полупроводниковой подложки

Вычислим необходимые значения электрических напряжений для локальной «глубинной» модификации кремниевой подложки с $\tau_1 = 0,175$ ГПа [18] и $\varepsilon_2 = 11,9$, покрытой слоем двуокиси кремния с $\varepsilon_1 = 3,9$ и $d = 1,0$ нм. Рассмотрим случай больших приложенных напряжений для оценки максимальной глубины залегания области с пластическим течением, когда $U \gg |\varphi_0/e|$. В связи с этим последней величиной в формулах (2.30) и (2.34) можно пренебречь.

Тогда

$$L \approx \left(\frac{\varepsilon_2 U}{2\pi e n_0} \right)^2. \quad (2.35)$$

В этом приближении, когда $L \gg d$, имеем:

$$\sigma_1 = \frac{\varepsilon_2^2 U^2}{(2\pi \varepsilon_1 L^2)}. \quad (2.36)$$

Глубина залегания области модификации в зависимости от приложенного напряжения U определяется выражением:

$$z_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 U}{2\pi e n_0}} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 \left(1 - \frac{2\tau_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_2 e n_0 U} \right)} \right)^2 \right], \quad (2.37)$$

откуда пороговое напряжение, обеспечивающее максимальную глубину модификации, равно:

$$U_{\text{пор}} = \frac{2\tau_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_2 e n_0}. \quad (2.38)$$

При этом наибольшая глубина залегания области модификации определяется выражением:

$$z_{\text{max}}^0 = \left(\frac{\varepsilon_2 U_{\text{пор}}}{2\pi e n_0} \right)^{1/2}. \quad (2.39)$$

Положим $n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При этой концентрации примеси дебаевская глубина экранирования в отсутствие внешнего поля равна $L_0 = 0,6 \text{ нм}$ [19], пороговое напряжение $U_{\text{пор}} = 144 \text{ В}$, $z_0^{\text{max}} = 195 \text{ нм}$.

Отметим, что при локальной модификации полупроводниковых подложек важна полярность приложенного напряжения. В частности, если возникает эмиссия электронов с зонда при больших напряжениях, то возможны локальный разогрев поверхности подложки и заметное в связи с этим уменьшение τ_s ; кроме того, существенная инжекция электронов в область пространственного заряда может увеличить приповерхностную концентрацию носителей тока и уменьшить глубину модификации z_0 .

Для нахождения пространственного расположения области модификации в полупроводниковой подложке, заштрихованной на рис. 2.4, необходимо решать задачу типа Буссинекса [20] с учетом неоднородного распределения электрического поля в подложке. В области модификации (пластического течения) полупроводниковой подложки могут существенно изменяться физико-механические и физико-химические свойства материала. В частности, для гидрогенизированного аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$) возможно переключение структурных связей, в результате чего могут меняться локальные электрические параметры полупроводника и возникает «память» о проведенном воздействии. Такие эффекты имеют место, например, в многопленочных структурах с $a\text{-Si:H}$, в которых переключение проводимости осуществляется с помощью нанесенных металлических электродов [21]. При неглубоком залегании области модификации, когда $z > 0$, наличие их можно идентифицировать в обычном режиме работы растрового туннельного микроскопа. В работе [22] проводилась модификация подложек из $a\text{-Si:H}$ на воздухе с помощью СТМ. В течение 35 мкс подавались электрические импульсы с напряжением до 10 В. Наблюдались линии шириной 50–200 нм, отличающиеся повышенной локальной проводимостью, возникновение которых авторы объясняют фазовым переходом в гидрогенизированном кремнии.

В заключение отметим, что очевидный эффект, связанный с проникновением электрического поля в приповерхностные слои полупроводника, до сих пор не получил должного экспериментального подтверждения. Глубинная модификация интересна тем, что возможно создавать элементы нанoeлектроники на полупроводнике под поверхностью оксидного слоя.

2.6. Локальная электродинамическая модификация поверхности подложки

Электронные токи с плотностями до 10^9 А/см², которые могут протекать в СТМ, вызывают не только локальный разогрев подложки [23]. В этом случае существенное влияние может оказывать поперечная объемная сила:

$$\vec{F} = \frac{1}{c} [\vec{j}, \vec{B}],$$

где c — скорость света; B — индукция магнитного поля, которая создается протекающими токами с плотностью j .

Как показывает опыт, через зонды СТМ из вольфрама можно пропускать кратковременно токи до 100 мА. Такие токи создают небольшие магнитные поля, однако за счет сверхбольших плотностей токов значение электродинамической силы может быть существенным.

Рассмотрим систему, состоящую из металлической подложки 1, диэлектрического туннельно-прозрачного слоя 2 и зонда 3 (рис. 2.5). Предположим, что диэлектрик и зонд нагружаются по закону Гука за счет электростатического взаимодействия электродов [16] и после электромагнитного импульса рельеф поверхности подложки не изменяется.

При входе в подложку электронный ток растекается в ней, в результате возникает сила F , оказывающая давление на подложку в области растекания. Если давление будет превышать напряжение начала пластического течения материала подложки, то возможно локальное изменение свойств. Этому способствует то, что элект-

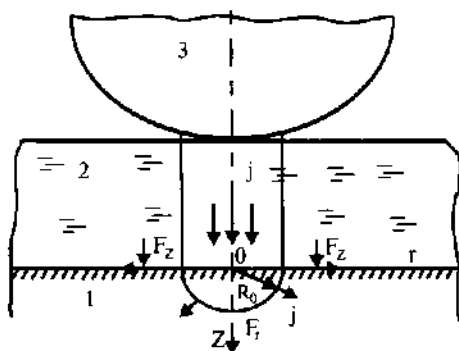


Рис. 2.5. Схематическое расположение электродов для локальной электродинамической модификации подложек

ронный пучок, входящий в подложку, вызывает ее разогрев, снижая напряжение пластического течения материала.

В квазистационарном приближении система уравнений, описывающая распределение напряжений и температуры подложки в области растекания, запишется в виде:

$$\begin{aligned} -\operatorname{div} \hat{P} &= \frac{1}{c} [j, B], \quad \operatorname{rot} B = \frac{4\pi}{c} j, \\ \operatorname{div} B &= 0, \\ \Delta T &= -\frac{j^2}{\gamma \lambda}, \end{aligned} \quad (2.40)$$

где \hat{P} — тензор напряжений, возникающих в подложке; T — температура подложки, λ — коэффициент теплопроводности подложки, γ — ее объемная проводимость.

Пользуясь системой уравнений (2.40) и учитывая геометрию задачи (см. рис. 2.5), получим приближенное выражение для напряжения осевого сжатия, которое возникает в подложке в области, ограниченной радиусом R_0 :

$$\tau_z(z, R_0) = \frac{I^2}{6\pi c^2 R_0^2} \left(1 - \left(\frac{z}{R_0} \right)^2 \right), \quad 0 \leq z \leq R_0,$$

где I — величина тока между электродами.

Максимальное значение сжимающего напряжения на поверхности подложки

$$\tau_{\max} = \frac{I^2}{6\pi c^2 R_0^2}, \quad (2.41)$$

а среднее значение касательного напряжения:

$$\bar{\tau} = \frac{I^2}{8\pi c^2 R_0^2}. \quad (2.42)$$

Нагрев подложки в области локализации электронного тока на основании последнего уравнения из (2.40) можно оценить по формуле:

$$\delta T = \frac{I^2}{24\pi^2 \lambda \gamma R_0^2}. \quad (2.43)$$

Из (2.43) видно, что отношение I^2/R_0^2 , входящее в уравнения (2.41), (2.42), имеет вид:

$$\frac{I^2}{R_0^2} = 24\pi^2 \delta T \lambda \gamma,$$

т.е. определяется свойствами материалов электродов и допустимым их нагревом.

Рассмотрим конкретный пример. Так, при токе через зонд $I = 50$ мА и радиусе токового канала $R_0 = 10$ нм имеем $\tau_{\max} = 1,4 \cdot 10^5$ Па, $\tau = 1,05 \cdot 10^5$ Па.

Пусть подложка изготовлена из железа, тогда возможный нагрев ее в области локализации тока согласно уравнению (2.43) $\delta T = 200$ К. При этом значение напряжения начала пластической деформации $\tau(T) = 10^5$ Па [24]. Локальная пластическая модификация подложки возможна, если имеет место неравенство:

$$\bar{\tau} + \tau_u > \tau(T),$$

где τ_u — касательные напряжения осевого сжатия, возникающие от электростатического притяжения подложки к зонду. В нашем примере это неравенство выполняется с запасом на величину τ_u . Условие квазистационарности системы уравнений (2.40) будет выполняться, если длительность электрических импульсов δt будет удовлетворять неравенству:

$$\delta t > \frac{4\xi C_v R_0^2}{\gamma},$$

где ξ — плотность материала подложки; C_v — теплоемкость подложки при постоянном объеме. Для нашего примера имеем $\delta t > 2,4 \cdot 10^{-9}$ с.

Рассмотрим влияние локальной модификации поверхностной области подложки из металла на работу выхода электрона ϕ . Воспользуемся известными выражениями для работ выхода [25, 26]:

$$\phi_3 = 1,8 + \frac{\hbar\omega_0}{8,8}, eV, \quad (2.44)$$

$$\phi_d = 1,8 + \frac{\hbar\omega_0}{12,6}, eV, \quad (2.45)$$

где \hbar — постоянная Планка; $\omega_0^2 = 4\pi e^2 n / m$ — плазменная частота электронов в металле; e , m — заряд и масса электрона; n — концентрация валентных электронов.

Формула (2.44) справедлива при зеркальном, а формула (2.45) — при диффузном отражении электронов от поверхности. Из формул следует, что если локальная модификация поверхности изменяет, например, ее шероховатость, то изменяются диффузная составляющая отражения электронов и локальная величина работы выхода электрона.

Возможное наибольшее изменение работы выхода электрона согласно уравнениям (2.44) и (2.45) $\Delta\phi = \hbar\omega_0/29,2$, эВ. Тогда, учитывая типичные значения энергии плазмонов для металлов в пределах 10–25 эВ, имеем $\Delta\phi = 0,3 \sim 0,8$ эВ. Очевидно, чем совершеннее поверхность металлической подложки до модификации, тем большее изменение работы выхода электрона можно ожидать.

За время действия электрического импульса Δt дислокации для изменения структуры поверхности должны преодолеть область с размерами R_0 (см. рис. 2.5). Тогда имеем:

$$\delta t \geq R_0 \eta(T) \bar{\epsilon} b,$$

где $\eta(T)$ — коэффициент торможения дислокаций, равный при комнатной температуре $10^{-4} \dots 10^{-5}$ Па·с [27]; $b \sim a$, b — вектор Бюргерса; a — межатомное расстояние. Для рассматриваемого выше примера получаем $\delta t > 4,5 \cdot 10^{-5}$ с, что свидетельствует о высоком «быстродействии» модификации по дислокационному механизму.

Силы, действующие на дислокации и обусловленные сдвиговыми напряжениями, напоминают силу действия магнитного поля на проводник с током, что должно приводить к разворачиванию и перераспределению дислокаций в области растекания тока с размерами R_0 .

Первые эксперименты проводились на полированных титановых подложках в защитной среде эпоксидной смолы с зондами из вольфрама. Эпоксидная смола была выбрана по тем соображениям, что в сильных электрических полях, возникающих в туннельном зазоре, могут образовываться проводящие каналы, позволяющие пропускать относительно большие токи, а также для защиты острия зонда от окисления в воздушной среде. Токовые импульсы получались путем разряда конденсатора. При организации цепи разрядного тока стремились к минимальной индуктивности цепи, чтобы исключить колебательные процессы. Минимизация времени разряда требовалась для исключения возможности

изменения рельефа поверхности подложки под действием электростатических сил притяжения между электродами. Этому препятствует и вязкоупругая среда из эпоксидной смолы в межэлектродном зазоре. Сканирование по строке над выбранным участком проводилось без обратной связи. Это позволяло убедиться в том, что изменение рельефа поверхности образцов, если оно имеет место, не превышает величины туннельного зазора. Увеличение туннельного тока в точках модификации происходит до трех раз, что свидетельствует в пользу уменьшения работы выхода электрона. Области модификации не превышали 10 нм. Этот эффект, по-видимому, можно использовать для записи информации на гладких подложках с однородной работой выхода электрона.

2.7. Межэлектродный массоперенос с нанометровым разрешением

Давно известный метод автоэмиссионного (полевого) испарения проводящих материалов первоначально использовался в технике ионной микроскопии [28]. Исследование этого явления позволило сделать вывод, что для получения электрических полей, достаточных для холодной эмиссии ионов, необходимо уменьшать радиус острия зонда. Это требование — одно из основных для зондов СТМ. Для получения нанометрового разрешения при массопереносе необходимо приближать зонд к подложке, что также согласуется с требованиями, предъявляемыми к СТМ. Ранее в [29] было показано, что в зависимости от величины электрического поля наблюдалась эмиссия положительно заряженных ионов или кластеров, содержащих до $5 \cdot 10^9$ частиц.

При всех способах реализации метода получения пленок с помощью эмиссии ионов скорость их осаждения может регулироваться изменением величины положительного потенциала на зонде. Этот метод был использован для формирования проводников субмикронных размеров в микросхемах, причем простота фокусирования ионизованных частиц позволила проводить безмасочное осаждение пленок [29].

Требования, предъявляемые к названному методу, являются естественными для СТМ, поэтому с помощью СТМ принципиально возможно получение дорожек, канавок, бугорков нанометровых размеров.

Для СТМ протекание ионного тока является «паразитным», поскольку изменяется геометрия исследуемых участков поверхностей подложки и зонда [30]. При этом в зависимости от знака потенциала,

приложенного к подложке, возможно осаждение на поверхность или снятие с поверхности материала. В соответствии с формулами (2.5) и (2.6) при полях $E > E_p$ начинается эмиссия положительных ионов. Значение j_0 можно оценить по формуле:

$$j_0 \approx \frac{en^3}{2\pi} \sqrt{\frac{2kT}{Ma}}, \quad (2.46)$$

где n — плотность атомов распыленного вещества; M — масса атомов, a — амплитуда колебаний атомов на поверхности. Характерное значение $j_0 \sim 10^5$ А/см² (что составляет поток 10^{10} атомов/с с площади 1 нм²). Для крайнего атома на зонде достаточно подать импульс поля, превышающий критическое значение, длительностью 10^{-8} с, чтобы испарить его на подложку. Только геометрическое совершенство подложки и зонда, отсутствие примесей, идентичность электрических импульсов делают возможным поочередное нанесение атомов на подложку с зонда или поатомное удаление их с подложки. Первые же эксперименты по массопереносу в виде отдельных атомов с зонда на подложку подтвердили такую возможность [31]. На первой Международной конференции по нанотехнологии [32] японскими учеными было продемонстрировано извлечение отдельных атомов из кремниевой подложки с помощью зонда.

Поток ионов с зонда при движении к подложке будет уширяться (размываться) по сравнению со своими исходными поперечными размерами за счет тангенциальных составляющих скоростей ионизованных атомов и в силу соотношения неопределенностей. Результирующую величину размытия можно оценить по формуле:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\hbar R}{\sqrt{2M_0}U} + \frac{16R^2kT}{eU}}, \quad (2.47)$$

где R — радиус закругления острия зонда; U — приложенное напряжение; \hbar — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; T — температура зонда. Из формулы видно, что радиус острия зонда играет решающую роль при формировании нанометровых структур.

Для управления массопереносом необходимо иметь выражение для вольт-амперных характеристик разряда. Ток разряда между иглой и поверхностью I_d складывается из туннельного тока электронов с плотностью j_e и ионного тока с плотностью j_+ . Тогда (без учета поправки на силу

изображения θ) на основании уравнений (2.1), (2.6) ток между зондом и поверхностью можно представить в виде:

$$I_d \approx A_0 \frac{U^2}{d^2} \exp\left(-\frac{B_0 d}{U}\right) + D\sigma \left(\frac{U}{\gamma d} - E_p\right), \quad (2.48)$$

где A_0 , B_0 , D — константы; d — величина зазора; γ — коэффициент, учитывающий геометрию электрода, с которого идет эмиссия ионов.

В общем случае, когда зазор $d(t)$ изменяется по заданному закону, необходимо учитывать внешнюю цепь и напряжение источника тока, зависимость которого от времени также может быть заданной $U_\epsilon(t)$. В этом случае система уравнений, описывающая в квазистационарном приближении полный ток I в цепи, имеет вид:

$$\begin{aligned} I &= \frac{I_d + U_\epsilon \frac{dC_d}{dt} - rC \frac{dI}{dt} + C \frac{dU_\epsilon}{dt}}{1 + r \frac{dC_d}{dt}}; \\ I_d &= I_d(U, d); \\ U &= U_\epsilon - Ir, C = C_d + C_\epsilon; \\ C_d(t) &= C_0 d_0 / d(t), \end{aligned} \quad (2.49)$$

где d_0 , C_0 — равновесный начальный зазор между острием зонда и поверхностью и соответствующая ему емкость системы; r — сопротивление резистора, ограничивающего ток разряда, C_ϵ — емкость подводящих проводов. Выражение для $C_d(t)$ записано в приближении плоского конденсатора.

Система уравнений существенно упрощается, если выполняются условия:

$$r\omega C \ll 1, r \ll r_d,$$

где ω — частота колебаний зонда относительно поверхности.

В этом случае:

$$I = I_d + U_\epsilon \frac{dC_d}{dt} + C \frac{dU_\epsilon}{dt}, \quad I_d = I_d(U_\epsilon, d). \quad (2.50)$$

Для успешного осуществления массопереноса в туннельном микроскопе принципиальное значение имеет состояние острия зонда, которое можно в определенной мере формировать и поддерживать

с нужными параметрами с помощью встречного электронного тока и наличия соответствующего электрического поля у поверхности острия. Предварительная подготовка зондов, в том числе механическая, химическая и электрохимическая обработка, а также поведение их в ионных и электронных проекторах описаны в [33, 34]. Известно, например, что поверхностная подвижность атомов у вольфрамовых острий возникает на всех гранях начиная с температуры 1100–1150 К [33]. Скорость движения атомов по поверхности зависит от приложенного поля. Очевидно, для формирования острия зонда поле у поверхности зонда не должно превышать E_p , т.е. формирование острия должно осуществляться только с помощью туннельного электронного тока, при этом необходимо по возможности контролировать нагрев острия проходящим током. В таком случае туннельный ток будет определяться более сложной формулой, чем формула (2.1), которую можно найти, например, в [34].

При сверхсильных электрических полях уменьшаются потенциальные барьеры, определяющие переход атомов из одного равновесного положения в другое, что приводит к возникновению поверхностного диффузионного потока атомов в направлении острия зонда.

В нобелевской лекции создатели туннельного микроскопа Г. Бинниг и Г. Рорер сообщали, что они использовали полевой механизм для формирования зондов [35].

Массоперенос на уровне отдельных атомов может быть организован и несколько другим способом. Для этого вначале необходимые атомы адсорбируются на подложке, например из газовой фазы произвольным образом, а затем с помощью зонда происходит атомная сборка по заранее намеченному плану [36]. Д. Эйглер и Э. Швайцер из Алмаденского исследовательского центра корпорации IBM написали трехбуквенное название своей фирмы с помощью 35 атомов инертного газа — ксенона, точно размещенных на поверхности кристалла никеля. Вначале были нанесены атомы ксенона на поверхность никеля, очищенную в сверхвысоком вакууме и охлажденную до 4 К. С помощью СТМ были получены изображения поверхности, на которой нерегулярным образом располагались атомы ксенона. Ослабление взаимодействия атомов с поверхностью достигалось переходом из сканирования (малый туннельный ток, малая разность потенциалов). В состоянии взаимодействия, когда зонд с более высоким, например отрицательным, потенциалом приближается к выбранному

для перемещения атому, атом «зацепляется» за острие зонда и может «тянуться» за ним в нужное положение. Затем потенциал зонда меняется на противоположный, и зонд отводится от поверхности, а атом остается на поверхности. Время, которое потребовалось для описанного прицельного переноса, составило около одного часа. С помощью молекул СО ими был нарисован «человечек» на поверхности платиновой подложки. Понятно, что в настоящее время для технического воплощения этого приема, достаточно далеко. Это лишь первые эксперименты, и такая атомная сборка иллюстрирует скорее большие возможности СТМ, которые могут быть использованы в будущем, например при сборке уникальных нанoeлектронных схем на подложках.

Таким образом, использование СТМ для локального управляемого межэлектродного поатомного массопереноса является, по-видимому, пока единственным путем получения предельной микроминиатюризации при создании наноразмерных элементов.

2.8. Модификация свойств среды в зазоре между проводящим зондом и подложкой

В области между проводящим зондом и подложкой возможно создание электрических полей, сравнимых по величине с внутриатомными при напряжениях, не превышающих порог ионизации. В таких полях происходит поляризация молекул и атомов среды, такая, что за счет диполь-дипольного взаимодействия в определенных условиях возможно образование упорядоченных пространственных структур, в частности молекулярных мостиков.

Для существования мостика необходимо «заморозить» электрическим полем возможность отклонения молекулярных диполей за счет теплового движения относительно оси мостика. Если W_0 — энергия невозмущенной молекулы, а W — энергия молекулы, находящейся в электрическом поле, то:

$$W - W_0 = -\mu E - \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i E_j, \quad (2.51)$$

где μ — постоянный дипольный момент молекулы; α_{ij} — ее тензор поляризуемости. С помощью этой формулы получено соотношение (2.4) для величины критического поля, при котором может быть организована новая молекулярная структура [37].

Например, если для всех молекул $\mu = 0$, то для оценки критического поля получаем:

$$E_m = \sqrt{\frac{2kT}{\alpha}}, \quad (2.52)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; α — наибольшее из значений тензора поляризуемости молекул.

Однако наличие диэлектрической среды в области между зондом и подложкой не дает еще гарантии образования молекулярных мостиков, поскольку может оказаться энергетически более выгодным образование металлического мостика за счет пластического течения одного из материалов электродов в соответствии с формулой:

$$E_0 = \sqrt{\frac{4\tau_0}{\varepsilon\varepsilon_0}}, \quad (2.53)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды между электродами, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; τ_0 — напряжение начала пластической деформации материала подложки [38, 39]. Предполагается, что напряжение начала пластической деформации материала зонда τ_1 много больше τ_0 .

Если в условиях эксперимента имеет место соотношение $E_m < E_0$, то энергетически более выгодным является образование ориентированных вдоль поля молекулярных структур. При $E_m > E_0$ выгоднее

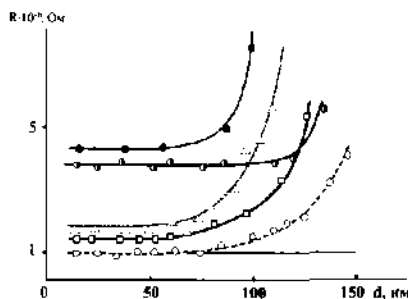


Рис. 2.6. Зависимости сопротивления молекулярных мостиков из адсорбата воздуха от величины межэлектродного зазора для различных подложек и способов их отмывания

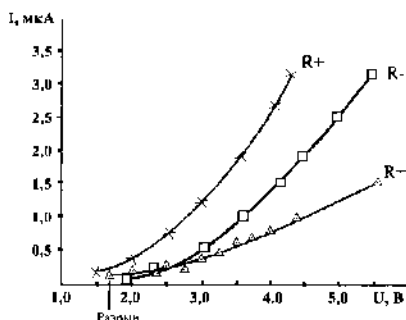


Рис. 2.7. Вольт-амперные характеристики мостиков из адсорбата

локальное пластическое течение подложки с образованием металлического проводника. Отметим еще, что для предотвращения деструкции среды за счет электрического поля в межэлектродном зазоре приложенная разность потенциалов не должна заметно превышать соответствующие потенциалы ионизации молекул среды.

Известно, что полимолекулярный адсорбат на поверхностях многих тел в обычных атмосферных условиях в зависимости от их температуры может находиться в жидком, газообразном или смешанном состоянии [40]. С помощью сканирующего туннельного микроскопа, работающего на воздухе, проведено исследование физических свойств адсорбата толщиной в несколько молекулярных слоев. Обнаружено, что из полимолекулярного адсорбата, находящегося на поверхностях, можно вытягивать молекулярные мостики между зондом микроскопа и поверхностью образца.

На рис. 2.6 показаны зависимости сопротивлений участка цепи с молекулярными мостиками и измерительным резистором 1 МОм от расстояния зонд-подложка в процессе увеличения расстояния d . При этом существенна скорость вытягивания мостиков, которая не превышала 2–4 нм/с. По достижении $d \sim 100$ нм происходил разрыв цепи туннельного тока. При существенно больших скоростях удаления зонда от поверхности образцов возникновения мостиков не наблюдалось.

Эксперименты проводились на полированных образцах из олова и нержавеющей стали с помощью микроскопа, работающего на воздухе при обычных давлении и влажности. Зонд с радиусом острия ~ 10 нм был изготовлен электрохимическим методом из вольфрамовой проволоки. Поверхности образцов и зонд в разных экспериментах промывались различными растворителями, в том числе ацетоном, изопропиловым спиртом и затем высушивались. Однако существенного изменения экспериментальных результатов не наблюдалось. Специально для этих экспериментов после года работы микроскопа проводилась проверка калибровки сканера.

На рис. 2.7 приведены вольт-амперные характеристики молекулярных мостиков длиной 50–100 нм. Характеристики являются нелинейными. Мостики существуют при любой полярности напряжения на зонде (кривые помечены R_+ и R_-), однако при некотором минимальном поле в зазоре они разрушаются. Перед разрушением мостиков существенно возрастают флуктуации туннельного тока.

Если предположить, что основным механизмом, обеспечивающим существование мостиков, является диполь-дипольное взаимодействие молекул во внешнем поле, то можно объяснить наблюдаемые экспериментальные закономерности. Для существования мостика необходимо «заморозить» электрическим полем возможные повороты поляризованных молекул относительно оси мостика. Проводя по формуле (2.52) оценку поля E_m , при котором возможно еще существование мостика для наихудшего случая (когда у всех молекул $\mu = 0$), и принимая наименьшее значение $\alpha = 16 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ для полимолекулярного адсорбата из H_2O , N_2 , O_2 [41], находим, что при комнатной температуре $E_m \sim 7 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. Такие поля легко достижимы в промежутке зонд-СТМ-подложка. При $E > E_m$ поляризованные молекулы будут связаны диполь-дипольным взаимодействием и ориентированы в направлении внешнего поля. При полях $E < E_m$ тепловое движение молекул должно разрушать мостики. Из экспериментальных результатов (рис. 2.10) следует $E \sim 0,4\text{--}15 \cdot 10^5 \text{ В/см}$. Образование мостиков за счет газовых молекул, попадающих в область действия поля $E > E_m$, маловероятно, поскольку для этих молекул нужно погасить еще импульс поступательного движения. Действительно, в экспериментах не наблюдалось самопроизвольного вырастания мостиков при создании электрического поля между зондом и поверхностью образца. Ограниченная скорость вытягивания мостиков объясняется заметной «вязкостью» адсорбата. Величина тока, проходящего через мостики, была разной и достигала до 5 мкА.

В работе [42], которая появилась спустя три года после нашей публикации, проводились аналогичные исследования по изучению электрических свойств адсорбата в области между зондом и подложкой. В этой работе исследовался адсорбат толщиной $d \sim 5 \text{ нм}$ на поверхностях зонда и подложки в условиях вакуума при давлении 10^{-5} Тор . Перед этим вакуумная система откачивалась до давления 10^{-9} Тор при температуре 300 К. Анализировался состав адсорбата — это были слои ($-\text{OH}$, $-\text{CONH}$). В работе наблюдались нелинейные симметричные вольт-амперные характеристики, проходящие через нулевые значения тока и напряжения, поскольку адсорбат, в отличие от нашего случая, полностью заполнял область между зондом и подложкой. Напряжения смещения линейных участков вольт-амперной характеристики, обусловленные пространственным зарядом тока в межэлектродном пространстве, составляли десятки милливольт. В нашем случае напряжения

смещения линейных участков составляли единицы вольт, поскольку длина мостиков превышала расстояние зонд-подложка в этой работе более чем на порядок.

Рассмотрим возможные механизмы проводимости через мостики, объясняющие отсутствие зависимости сопротивления мостиков от их длины при значительных расстояниях между зондом и поверхностью образцов.

Сопротивление этого участка цепи можно представить в виде:

$$R = R_1 + R_0(d) + R_2,$$

где R_1, R_2 — контактные сопротивления между мостиком и электродами, подключенными к нему с обеих сторон; $R_0(d)$ — сопротивление мостика, зависящее в общем случае от его длины d .

Для вывода зависимости $R_0(d)$ воспользуемся формулой кинетической теории проводимости носителей заряда e и массой m :

$$R_0(l) = \frac{md}{e^2 \tau ns}, \quad (2.54)$$

где n — концентрация носителей; τ — время свободного пробега; s — площадь поперечного сечения мостика. Положим, что молекулярный мостик имеет квазирегулярную периодическую структуру с периодом a , тогда имеем:

$$nsa = N,$$

где N — число электронов проводимости, приходящееся на период a . Например, в квазиодномерном канале $N = 2$, что соответствует двум возможным состояниям спина электрона. Тогда:

$$R_0(d) = \frac{ma}{e^2 \tau N} d.$$

Предположим, что имеет место баллистический режим протекания тока, т.е. рассеяние носителей возможно только на электродах — «берегах». Время свободного пробега

$$t \sim d/v,$$

где v — средняя скорость баллистических электронов.

При резонансном туннелировании электроны обязаны быть локализованными на каждом резонансном уровне, т.е. на периоде мостика a . В силу соотношения неопределенностей имеем:

$$mva \sim \hbar,$$

Подставляя это выражение в формулу для R_0 , получаем:

$$R_0 \equiv \frac{\hbar}{e^2 N} = 4 \cdot 10^3 \frac{1}{N} \text{ Ом.} \quad (2.55)$$

При резонансном туннелировании собственное сопротивление мостиков не зависит от их длины, и в целом сопротивление участка цепи в этом случае остается постоянным.

Полученные экспериментальные результаты, показывающие существование предельных длин мостиков, можно объяснить, если предположить, что в межэлектродном зазоре неоднородное электрическое поле между зондом и плоской поверхностью образца действует на поляризованные молекулы адсорбата, стремясь передвинуть их в область поля с большей напряженностью. Сила F_x , направленная вдоль молекулярного мостика, равна:

$$F_x = (P \cdot \nabla) E_x, \quad (2.56)$$

где P — дипольный момент молекулы. Эта сила вызывает натяжение мостика, и при некотором ее значении происходит разрыв.

Утверждение справедливо, если

$$n_s F_x \gg \sigma, \quad (2.57)$$

где n_s — число диполей на единицу поперечного сечения мостика; σ — напряжение растяжения, которое возникает при удалении зонда от поверхности образца со скоростью $\Delta d / \Delta t$:

$$\sigma = \eta \frac{d(\Delta d / \Delta t)}{dx} \quad (2.58)$$

η — вязкость атмосферного адсорбата). В соответствии с формулой (2.58) неравенство (2.57) будет выполняться, если скорость вытягивания мостиков будет мала, что и реализуется на эксперименте.

При $d \gg r$, где r — радиус острия зонда, поле у его поверхности можно оценить по формуле [34]:

$$E_v = \frac{U}{2r}, \quad (2.59)$$

где U — напряжение между зондом и подложкой. Полагая, что молекулы не обладают заметным постоянным дипольным моментом, запишем:

$$P_x = \alpha E_x, \quad (2.60)$$

где α — поляризуемость молекул.

Далее с помощью уравнений (2.59), (2.60) из формулы (2.56) получим:

$$F_x = \frac{\alpha U^2}{2dr^2}, \quad (2.61)$$

Молекулы в цепочке удерживаются диполь-дипольным взаимодействием с силой:

$$F_g = \frac{3\kappa P^2}{R^4}, \quad (2.62)$$

где R — радиус «захвата» соседних диполей; κ — коэффициент, учитывающий отличие реальных диполей от идеальных ($\kappa = 2$) [41].

Согласно формуле (2.62) имеем:

$$F_{g \min} \sim \frac{3\kappa\alpha^2 U^2}{d^2 R^4}, \quad (2.63)$$

в момент разрыва мостика

$$F_x = F_{g \min}.$$

Откуда находим предельную длину мостика:

$$d_n = \frac{6\kappa\alpha r^2}{R^4}, \quad (2.64)$$

величину R оценим из условия существования мостика за счет диполь-дипольного взаимодействия:

$$\frac{\kappa P^2}{R^3} \geq \frac{3}{2} kT, \quad (2.65)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Имеем из уравнений (2.64) и (2.65):

$$d_n = \frac{9r^2 kT}{\alpha E_k^2} \left(\frac{3kT}{2\kappa\alpha^2 E_k^2} \right). \quad (2.66)$$

Найдем связь между α и E_k из условия, что в молекулярном мостике подавлены вращательные степени свободы диполей относительно оси мостика:

$$\frac{PE_k}{2} \geq kT.$$

Окончательно из уравнения (2.66) имеем:

$$d_n \leq \frac{9r^2}{2} \left(\frac{3E_k^2}{8\kappa kT} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.67)$$

Из экспериментальных измерений $E_k \sim 0,4\text{--}15 \cdot 10^5$ В/см. Зонды, получаемые электролизом, имеют обычно радиус 10–20 нм. Для оценки d_n положим $r = 10$ нм, $E_k = 5 \cdot 10^5$ В/см, получаем из уравнения (2.67) $d_n < 105$ нм, что согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными.

Поскольку в эксперименте для каждого мостика определяются величины d_n и E_k , то формула (2.67) может служить для оценки радиуса острой зонда.

Таким образом, в атмосферных условиях показана возможность формирования из адсорбата длинных (до 100 нм) молекулярных мостиков с электрическими контактами. Сформированные мостики обладают нелинейными электрическими характеристиками с необычными резистивными свойствами. В следующей главе будет показано, как на основе молекулярных мостиков можно создавать элементы нанoeлектроники.

2.9. Электрохимический массоперенос

Помимо мощного инструментального средства исследования на атомном уровне кинетики электродных реакций – гетерогенного катализа – СТМ можно применять для электроосаждения атомных слоев металла [43].

Попытки использовать преимущества СТМ для электродных реакций привели к созданию электрохимического сканирующего туннельного микроскопа (ЭСТМ) [44–46]. Его основное отличие от СТМ состоит в том, что зонд и подложка погружены в электролит, причем зонд удерживается на большем расстоянии от подложки, чем в СТМ. Обратная связь удерживает зонд на расстоянии ~ 1 мкм от подложки за счет сохранения постоянного тока Фарадея в электролите.

В работе [46] проводилось фотоэлектрохимическое травление подложек GaAs в растворе NaOH. Зонд из платины предварительно изолировался помещением в стеклянный капилляр и расплавлением его. Кончик иглы размером 1 – 2 мкм оставался неизолированным.

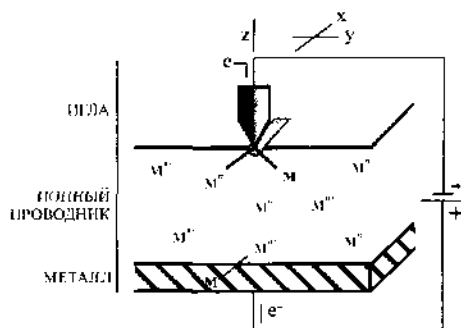


Рис. 2.8. Схематическое представление метода разложения полимера в ЭСТМ

водилось в [47]. Отличительная особенность прибора состоит в том, что пространство между зондом и поверхностью металлической подложки заполняется полимерной пленкой с ионной проводимостью толщиной 0,1–1 мкм, служащей средой для электрохимической реакции. На рисунке 2.8 схематически представлен метод электрохимического разложения полимера в ЭСТМ.

Для того чтобы слой полимера заменил раствор электролита, полимер должен содержать не связанные с молекулярными цепочками анионы или катионы, свободно перемещающиеся в матрице. Методика создания такого полимерного слоя включала в себя: нанесение на металлическую поверхность капли раствора, например нафiona (1 мас. %) в этаноле; центрифугирование; обработку в растворе, содержащем ионы серебра, золота или меди, и нагрев в целях стимулирования процесса образования поперечных связей.

При приложении напряжения к полимерной пленке происходил процесс стимулирования электрическим полем миграции положительных ионов к острию зонда (на зонд подан «минус») и формирование элементов металлического рисунка на внешней поверхности полимера. Наименьший размер элемента, полученный по такой методике при $U = 5$ В и $I = 0,5$ нА (скорость сканирования острия 90 нм/с), составил 0,2 мкм [48] (см. рис. 2.11).

В основе процесса формирования металлических дорожек лежит закон Фарадея. Масса металлического осадка M за время экспозиции t под острием зонда равна:

При помещении иглы и подложки в раствор электролита, приложении к игле отрицательного смещения и освещении идет фотоанодное травление GaAs дырками, генерированными светом на границе раздела полупроводник-раствор. С помощью ЭСТМ протравлены линии в GaAs шириной 0,3 мкм.

Электрохимическое осаждение серебра на проводящую подложку из пленок полимерных ионных проводников про-

$$M = \frac{\eta I \cdot t \cdot m}{g \cdot e},$$

где I — ток в цепи; m — масса металлических ионов; g — кратность ионизации иона; e — заряд электрона; η — эффективность тока, затрачиваемая на массоперенос, поскольку всегда возможна электронная составляющая тока.

Время экспозиции t в каждой точке можно оценить, если предположить, что необходимо «опустошить» полимерную пленку от металлических ионов в локальной области под зондом, превратив ее в диэлектрическую:

$$t \sim \frac{d^2}{D},$$

где d — толщина полимерной пленки; D — коэффициент диффузии металлических ионов.

2.10. Массоперенос с помощью газовой среды

Большой практический интерес проявляется к осаждению металлических пленок из газовой фазы металлорганических соединений (МОС). Данный метод является перспективным в СТМ-литографии [48]. Суть метода состоит в нанесении металлических атомов путем разложения газообразных МОС в зазоре между зондом и подложкой, используя энергию электронов, в частности энергию неупругого рассеяния. Возможен и другой механизм осаждения металлов с меньшим разрешением, связанный с образованием микроплазмы между зондом СТМ и подложкой при повышении напряжения. Последний механизм использовался для осаждения кадмия из металлорганического газа — диметила кадмия — на подложку из меди [49]. Из-за нестационарного характера микроплазмы не удалось достигнуть высокого разрешения (размер фигур составлял десятки доли микрометров).

В работе [50] использовался вакуумируемый СТМ. Откачка осуществлялась диффузионным насосом до $3 \cdot 10^{-6}$ Па. Вакуумный колпак был снабжен регулируемым натекателем для ввода рабочего газа. В качестве газов использовались гексакарбонил вольфрама и диметилтрифторацетилацетонат золота. При нанесении металлов диапазон давлений составлял 60–250 Па. Было установлено, что наилучшие

результаты достигаются при отрицательной полярности зонда в диапазоне напряжений 30–40 В при эмиссионном токе более 5 нА. Размер нанесенного металлического фрагмента составлял 10 нм. При уменьшении напряжения и тока ниже указанных величин на поверхности подложек формируются диэлектрические пленки.

Основным препятствием при реализации такого процесса является загрязнение осаждаемой пленки металла остатками органики. Например, в ряде случаев содержание вольфрама в пленке составляло около 50%, остальное — углерод, кислород. Этот недостаток является принципиальным, поскольку одновременно, в едином процессе, осуществляются две функции, каждая из которых требует своих оптимальных условий выполнения: разложение металлоорганики и локальное осаждение материала.

В [51] использовался галогеносодержащий газ (WF_6) вместо органометаллосодержащего газа. Это делалось в целях уменьшения количества углерода, присутствующего в металлических осадках, а также для реализации процесса травления подложки. Во время проведения этих экспериментов наблюдалось формирование трех различных типов структур. В некоторых случаях наблюдали осадок и вытравленную ямку рядом с ним. Второй тип наблюдаемой структуры — это осадок, сформированный в вытравленной ямке. Третий тип структуры — это вытравленная ямка без осадка. Предполагалось, что на тип структуры в большей степени влияла локальная температура подложки. Размер металлических осадков колебался от 25 до 70 нм. Принципиальным ограничением для травления, активируемого потоком электронов, является необходимость образования летучих продуктов при реакции активного газа с материалом подложки.

Структуры нанометрового масштаба (наилучшие из них размером ~1 нм) были созданы на поверхности графита, используя СТМ в атмосфере триметилалюминия (ТМА) низкого давления (10^{-4} Тор) [52]. Измерения проводились в условиях контролируемой чистоты и заданного давления газа, позволяющих систематизировать измерения.

В заключение отметим, что металлоорганика и металлогалогены являются, как правило, весьма токсичными и работа с этими газообразными веществами требует большой осторожности и двойной защиты зондовых микроскопов от проникновения газов в окружающую атмосферу [53].

2.11. Локальное анодное окисление

Интенсивное применение АСМ для зондовых нанотехнологий началось, по-видимому, после того, как был изобретен проводящий зондовый датчик АСМ, позволяющий подавать на острие электрический потенциал и пропускать заданные токи между зондом и проводящими подложками [54–56]. Преимущество применения АСМ перед СТМ заключается в том, что проводящие подложки путем окисления можно переводить в диэлектрические структуры (или, по крайней мере, в структуры с низкой проводимостью) и одновременно проводить визуализацию и контроль сформированных объектов, в том числе на диэлектрических подложках.

Как отмечалось в параграфе 2.1, в обычных атмосферных условиях поверхности практически всех изделий покрыты пленкой адсорбата. Основу адсорбата составляет вода, находящаяся в квазижидком состоянии. При стимулировании током зонда возможно окисление поверхности подложек. Если происходит анодирование поверхности проводящих подложек, то потенциал на подложке должен быть положительным.

Рассмотрим модель окисления пленки под действием переменного тока электронов из проводящего зонда. Использование переменного тока для анодирования выгодно тем, что нарастающая диэлектрическая пленка в меньшей степени ослабляет проходящий ток и, следовательно, процесс окисления. Ток в диэлектрической пленке определяется формулой:

$$I(t) = C \frac{dU}{dt} + U \frac{dC}{dt},$$

$$C = \frac{s\varepsilon}{4\pi d_0(t)}, \quad (2.68)$$

где U — напряжение между зондом и проводящей пленкой; C — электрическая емкость, образуемая зондом и проводящей подложкой; $d_0(t)$ — толщина окисла; s — площадь поверхности зонда, с которой осуществляется эмиссия; ε — диэлектрическая проницаемость пленки окисла. Если толщина слоя окисла нарастает по закону Фарадея,

то

$$d_0(t) = \frac{\eta Z}{s} \int_0^t I(t) \theta(I) dt, \quad (2.69)$$

где χ — электрохимический эквивалент окисления пленки; h — эффективность тока, затрачиваемая на окисление.

$$\theta(x) = 1, x > 0$$

$$\theta(x) = 0, x < 0$$

Здесь учтено, что при прохождении переменного тока анодирование происходит только на одном его полупериоде, когда положительный потенциал подан на металлическую пленку.

Чтобы не иметь дело с производными по времени в уравнении (2.68), вычислим напряжение на диэлектрической пленке другим способом. Электрическое поле в пленке окисла найдем из известной величины электрического поля в проводящей пленке. Используя граничные условия, имеем:

$$E_d = \frac{I(t)}{\sigma s \varepsilon}, \quad (2.70)$$

где σ — объемная проводимость проводящей пленки, над которой находится слой окисла. Тогда напряжение на слое окисла в соответствии с (2.69) изменяется по закону:

$$U_d(t) = \frac{I(t)\eta\chi}{\sigma s^2 \varepsilon} \int_0^t I(t)\theta(t) dt. \quad (2.71)$$

Если от внешнего источника прикладывается напряжение $U(t)$, то закон изменения тока на участке цепи зонд-подложка можно представить в виде:

$$U(t) = I(t)R + I(t)\beta \int_0^t I(t)\theta(t) dt, \quad (2.72)$$

где R — сопротивление участка цепи помимо окисной пленки, $\beta = \frac{\eta\chi}{\sigma \varepsilon s^2}$.

Представим уравнение (2.72) в виде:

$$\begin{aligned} R(t)_b &= R + \beta \int_0^t I(t)\theta(t) dt, \\ R(t)_b &= \frac{U(t)}{I(t)}, \end{aligned} \quad (2.73)$$

где $R(t)_b$ — полное сопротивление участка цепи. Продифференцируя уравнение (2.73) по времени, получим:

$$\frac{dR(t)_b}{dt} = \beta I(t) \theta(I). \quad (2.74)$$

Из уравнения (2.74) можно видеть (полагая периодическое изменение приложенного потенциала), что и периодически происходит анодирование проводящей пленки. Преобразуя уравнение (2.74) с помощью (2.73), получим:

$$R_b \frac{dR_b}{dt} = \beta U(t) \theta(U). \quad (2.75)$$

Это уравнение можно проинтегрировать, если задана зависимость $U(t)$. Чтобы не учитывать детальный вид осциллирующего потенциала $U(t)$, проинтегрируем это уравнение по полупериоду изменения напряжения U . Имеем:

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{dR_b^2}{dt} dt = \frac{2\beta}{T} \int_0^T U(t) \theta(U) dt. \quad (2.76)$$

Полагаем, что за полупериод переменного тока величина сопротивления полного участка цепи мало меняется, т.е. приложенное напряжение быстро осциллирует, а амплитуда его не меняется:

$$R_b^2(t+T) \approx R_b^2(t) + T \frac{dR_b^2(t)}{dt}.$$

Тогда из уравнения (2.76) получим новое уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{R}_b^2(t)}{dt} &= 2\beta \bar{U} = \text{const}, \\ \bar{R}_b^2 &= \bar{U} / \bar{I}(t). \end{aligned}$$

Интегрируя это уравнение, находим:

$$\bar{I}(t) = \frac{I_0}{\sqrt{1 + 2\beta I_0^2 t}},$$

где I_0 — начальный ток через металлическую пленку без окисла. Теперь в соответствии с формулой (2.69) можно найти закон нарастания толщины окисной пленки со временем:

$$\bar{d}_0(t) = \frac{\sigma \epsilon s (\bar{U} - U^*)}{2I_0} \left(\sqrt{1 + 2\beta I_0^2 t / (U - U^*)} - 1 \right).$$

Здесь U^* — напряжение начала процесса анодирования, поскольку электрохимическая реакция окисления имеет пороговый характер.

Полученные теоретические закономерности качественно согласуются с известными экспериментальными данными [57–59] и служат ориентиром для оптимизации процесса анодного окисления проводящих пленок.

В заключение отметим, что только простое сочетание рассмотренных выше эффектов дает большое поле для реализации множества новых методов зондовой нанотехнологии. С другой стороны, в реальном зондовом технологическом процессе всегда проявляются несколько эффектов, естественно, с различным вкладом. Возможно и сочетание зондовых методов с традиционными микроэлектронными технологиями, позволяющее создавать наноразмерные элементы [60].

2.12. Тепловой эффект в устройствах вакуумной микро- и нанoeлектроники

Результаты этого параграфа имеют значение при создании устройств вакуумной микро- и нанoeлектроники, в частности при создании сверхтонких дисплеев на основе матричных острийных катодов, например из углеродных нанотрубок, а также для оценки предельных возможностей зондовой микроскопии.

При автоэлектронной эмиссии электронов с катода в аноде должно выделяться тепло, приносимое ускоренными электронами, в соответствии с величиной проходящего тока и приложенного напряжения между электродами. Однако оказывается, что в аноде будет наблюдаться другое тепловыделение, зависящее в том числе от соотношений энергий Ферми катода и анода и которое в силу специфики прежних экспериментов не наблюдалось [61].

Суть рассматриваемого эффекта заключается в следующем. При туннелировании во внешнем поле через треугольный барьер электрон уносит с катода энергию квантовых флуктуаций движения равную, энергии Ферми (электроды предполагаются металлическими). Далее при движении в ускоряющем поле электрон набирает поступательную энер-

гию. При проникновении внешнего электрона в анод его кинетическая энергия релаксирует в тепловую, пока электрон не достигнет уровня Ферми анода. Если энергия Ферми анода отличается от энергии Ферми катода, то количество тепла будет отличаться от ожидаемого.

Сформулируем необходимые критерии наблюдения этого эффекта. Для обозначения режима автоэлектронной эмиссии (треугольный барьер) приложенное напряжение U должно превышать наибольшую из работ выхода электрона катода и анода $eU > \max(e\varphi_1, e\varphi_2)$. Напряжение U должно не слишком превышать энергию Ферми электронов электродной пары $eU \leq \varepsilon_{f1}, \varepsilon_{f2}$. В противном случае эффект становится исчезающе малым. Обычно при высоких приложенных напряжениях и проводились прежние эксперименты [61]. В то же время электрические поля у катода для осуществления автоэлектронной эмиссии должны быть не менее 10^6 – 10^7 В/см. При внешнем напряжении около $U = 10$ В межэлектродный зазор между плоскими электродами не должен превышать 10 нм. Такие условия можно реализовать в СТМ.

Проведем оценку предполагаемого эффекта. Энергия электрона, вылетающего из катода, равна (см. Приложение):

$$E = \frac{p_1^2}{2m} + \varepsilon_{1f}, \quad (2.77)$$

где ε_{1f} — энергия Ферми в катоде. Энергия электрона, достигшего анода, равна:

$$E = p_2^2 / 2m - eU + \varepsilon_{2f}, \quad (2.78)$$

где ε_{2f} — энергия Ферми в аноде.

Кинетическая энергия электрона, попавшего в анод, которая превратится в тепло, равна:

$$\frac{(p_2)^2}{2m} = eU + \frac{(p_1)^2}{2m} + \varepsilon_{1f} - \varepsilon_{2f}. \quad (2.79)$$

Практически начальный импульс электрона $p_1 > 0$, тогда из формулы (2.79) имеем:

$$\frac{(p_2)^2}{2m} = eU + \varepsilon_{f1} - \varepsilon_{f2}.$$

Относительное тепловыделение в аноде в зависимости от приложенного напряжения будет изменяться по закону:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = 1 + \frac{(\varepsilon_{f1} - \varepsilon_{f2})}{eU}, \quad (2.80)$$

где $Q = IU$. Из формулы (2.80) следует, что возможен перегрев или недогрев анода в зависимости от соотношения энергий Ферми электродов, и только в частом случае одинаковых электродов тепловыделение будет классическим. Нашей задачей является доказательство того, что после туннелирования из катода квазиклассические электроны двигаются во внешнем электрическом поле и переносят энергию квантовых флуктуаций движения, в данном частном случае равную энергии Ферми катода.

Идея эксперимента состоит в следующем. В СТМ ТТМ-2 (см. параграф 1.1) располагается подложка, представляющая собой плоскую микротермопару. Туннельный зонд подводится к спаю термопары, и измеряется изменение температуры подложки при заданных значениях приложенного напряжения и автоэлектронного тока на подложку. Поскольку распределение температуры от точечного источника тепла в приповерхностных областях подложки будет пропорционально приложенному напряжению и протекающему току, то график зависимости $\Delta T(IU)/IU$ от U является универсальным для данного случая и проясняет ситуацию. Если эта зависимость остается неизменной, то эффекта нет. В противном случае должно наблюдаться качественное согласие с уравнением (2.80).

В эксперименте использовались зонды из вольфрамовой проволоки диаметром 1 мм, заточенные электрохимически, с радиусом острия ~20 нм. Работа выхода электрона из вольфрама по справочным данным равна $\phi_1 = 4,5$ эВ, ожидаемая энергия Ферми не менее $\varepsilon_{f1} = 14,5$ эВ. Напряжение между электродами не превышало 8 В, что меньше энергии Ферми катода и анода. В качестве анода использовалась хромель-алюмелевая термопара из проволоки диаметром 190 мкм, сваренная внахлест в виде буквы «Т». Собственно подложкой являлась алюминевая проволока, которая путем шлифовки и полировки делалась плоской и доводилась до толщин не более 20 мкм. Она располагалась над концом хромелевой проволоки. Ожидаемая энергия Ферми подложки из алюминевой проволоки (95% Ni, остальное Al, Si, Mn) $\varepsilon_{f2} = 11,7$ эВ, ожидаемая работа выхода

$\varphi_2 = 4,5$ eV. Соотношение энергий Ферми таково, что должен наблюдаться относительный перегрев анода.

При проведении эксперимента возникали проблемы: значительные флуктуации автоэлектронного тока, известные еще со времен топографайнера Р. Янга (R. Young) [62], и дрейф во времени ЭДС термопары, поскольку работа велась на пределе ее чувствительности. Это потребовало в каждом опыте быстрых измерений всего в нескольких точках. Максимальная величина ЭДС составляла $4 \mu\text{В}$, что по градуировке соответствует нагреву всего спаи до $0,1$ К, при этом под электронным пучком на поверхности подложки температура повышалась, как минимум, на несколько десятков градусов. Для ограничения и измерения тока в цепь включался резистор величиной 100 кОм. Ток в цепи изменялся от $50 \mu\text{А}$ при напряжении между электродами $3,8$ В до $10 \mu\text{А}$ при напряжении $7,8$ В, что могло вызывать резистивный нагрев острия проходящим током пропорционально его квадрату. В связи с этим возможно дополнительно наличие термоэлектронного тока между электродами, который уменьшает эффект, так как термоэлектроны переносят с собой в основном поперечную составляющую энергии Ферми. Возможный радиационный перенос тепла на подложку из-за нагрева острия с малой поверхностью на много порядков меньше тепловыделения за счет разности энергий Ферми электродов при известном токе. При нагреве острия свыше 373 К адсорбат, состоящий в основном из молекул воды, слетает с него, и при межэлектродном зазоре, много меньшем длины свободного пробега молекул воздуха, молекулярный перенос тепла на подложку в худшем случае (при токе $50 \mu\text{А}$) составляет не более 10% от ожидаемого эффекта.

На рис. 2.9 приведены экспериментальные точки зависимости отношения изменения ЭДС к мощности, выделяемой на аноде $\Delta E/JU$, от обратного значения приложенного напряжения $1/U$. Точки построены для разных зондов, в разные дни и для разных мест на подложке. В пределах погрешности измерений получается некая универсальная зависимость, которую можно аппроксимировать прямой линией, имеющий явно отрицательный наклон, что соответствует ожидаемому дополнительному нагреву анода. Массивные спаи термопар не позволили получить больший наклон этой зависимости.

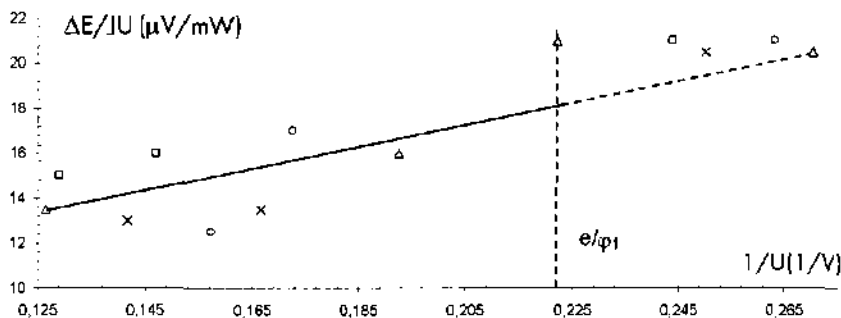


Рис. 2.9. Зависимости отношения изменения ЭДС к мощности, выделяемой на аноде $\Delta E/JU$, от обратного значения приложенного напряжения $1/U$

Таким образом, тепловой эффект имеет экспериментальное подтверждение и можно рассматривать следствия, вытекающие из него. В Приложении рассмотрена одна из таких возможностей.

Приложение

Чтобы электроны после туннелирования переносили помимо поступательной энергии еще энергию Ферми катода и, стало быть, имели место законы сохранения энергии в виде формулы (2.77) или (2.78) необходимо представлять волновые функции электронов в несколько другом виде.

В традиционной квантовой механике свободной квантовой частице приписывается плоская волна де Бройля, плотность вероятности в пространстве является константой и энергия поступательного движения определяется классическим выражением.

При квазигидродинамическом описании той же ситуации имеет место система уравнений:

$$m \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{p} = 0, \quad (\text{П.1})$$

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial t} = -\nabla \left(\frac{\rho^2}{2m} + \frac{\hbar^2 (\nabla \rho)^2}{8m\rho^2} - \frac{\hbar^2 \Delta \rho}{4m\rho} \right), \quad (\text{П.2})$$

где \vec{p} — макроскопический импульс частицы. Система уравнений (П.1), (П.2) с плотностью вероятности $\rho(x, y, z, t)$ и импульсом \vec{p} является замкнутой и эквивалентной уравнению Шредингера для сво-

бодной частицы. Нетривиальное решение для свободной частицы должно описываться на прежнем языке устойчивой суперпозицией двух плоских волновых функций:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\rho_0} \left\{ \exp i \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{r} - E_1 \cdot t)}{\hbar} + \exp i \frac{(\vec{p}_2 \cdot \vec{r} - E_2 \cdot t)}{\hbar} \right\}, \quad (\text{П. 3})$$

где импульс свободной частицы \vec{p} и ее энергия E определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)/2 &= \vec{p}, \\ (E_1 + E_2)/2 &= E. \end{aligned} \quad (\text{П. 4})$$

Импульсы p_1^* и p_2^* , вообще говоря, не совпадают с направлением \vec{p} . Названное представление привлечено здесь только потому, что в традиционной квантовой механике для свободной частицы формулу (П.3) нужно постулировать. В этом же представлении плотность вероятности имеет вид:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, t) &= \rho_0 \cos^2 \frac{\Delta \vec{p}(\vec{r} - t\vec{p}/m)}{2\hbar}, \\ \Delta \vec{p} &= \vec{p}_1 - \vec{p}_2. \end{aligned} \quad (\text{П. 5})$$

Заметим, что на протяжении всей истории развития квантовой механики [63–65] предпринимались неоднократные попытки изложить уравнения движения в квазигидродинамической форме на основе физических переменных, например в качестве переменных использовать $\rho(\vec{r}, t)$, $\vec{p}(\vec{r}, t)$ — плотность вероятности и импульс частицы. Эта форма описания квантовых систем трудна, в частности для решения в силу нелинейности одного из уравнений, однако дает, на наш взгляд, несколько иное видение движения свободных квантовых частиц. Главное же то, что энергия свободной квантовой частицы в согласии с формулами (П.3), (П.4) имеет вид:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \Delta \varepsilon \quad (\text{П. 6})$$

где m — масса частицы; $\Delta \varepsilon$ — энергия квантовых флуктуаций движения свободной частицы, являющаяся неотъемлемой ее частью. Она изменяется при движении во внешних полях.

При инфинитном движении квантовых частиц во внешних полях частицу можно считать квазисвободной в некоторой области пространства, если изменение потенциальной энергии в этой области много меньше энергии её квантовых флуктуаций движения:

$$e\Delta U \ll \Delta \varepsilon.$$

Для финитных состояний энергия частицы просто равна энергии квантовых флуктуаций движения. Движение свободных квантовых частиц обоснованно называют квазиклассическим в согласии с формулой (П.6). Периодические осцилляции плотности вероятности в пространстве согласно формулам (П.3)–(П.5) определяют следующие соотношения:

$$\Delta p_x = 2\pi\hbar / \delta x, \Delta p_x = 2\delta p_x, \Delta p_y = 2\pi\hbar / \delta y,$$

$$\Delta p_y = 2\delta p_y, \Delta p_z = 2\pi\hbar / \delta z, \Delta p_z = 2\delta p_z,$$

$$\Delta \varepsilon = ((\delta p_x)^2 + (\delta p_y)^2 + (\delta p_z)^2) / 2m.$$

Здесь $\delta p_x, \delta p_y, \delta p_z$ – амплитуды флуктуаций импульса.

Согласно формуле (П.5) ничто не запрещает находиться квантовым частицам в «игольчатых» состояниях (подобно фотонам в лазерных лучах), кода импульсы p_x и p_z совпадают по направлению, например x . Тогда:

$$\delta p_y = 0, \delta p_z = 0, \Delta \varepsilon = \frac{(\delta p_x)^2}{2m}, \Delta \varepsilon_{\perp} = 0$$

Такие электроны есть на поверхности Ферми, и они участвуют в туннелировании, обеспечивая в том числе возможность атомного разрешения на поверхности подложки. По-видимому, при пониженных температурах можно добиться более существенного улучшения атомного разрешения.

Литература

1. Неволин В.К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии // Электронная промышленность. – 1993. – №10 – С. 8–15.
2. Владимиров Г.Г., Лускинович П.Н., Никишин В.И. О возможности направленной термической десорбции частиц с острия // Микроэлектроника. – 1989. – Т. 18. – В. 5. – С.464–468.
3. Булатов А.Н., Хартов С.В. Исследование адсорбата воздуха на твердотельных подложках методами атомно-силовой микроскопии // Известия вузов. Электроника. – 2004. – № 4. – С. 9–16.

4. Неволин В.К. Кинетика сорбции примесей на чистой поверхности пластин // Математическое моделирование физических процессов в элементах микросхем. Под ред. Т. Шермергора. — М.: МИЭТ, 1988. — С. 82–90.
5. Агриков Ю.М., Неволин В.К. Адсорбционно-газовая защита чистой поверхности // Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника. — 1989. — Вып. 3 (132). — С. 51–54.
6. А.С. 143065 Способ финишной обработки поверхности твердого тела / Ю.М. Агриков, В.К. Неволин.
7. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. — М.: Мир, 1964. — 456 с.
8. Черелнин Н.В. Сорбционные явления в вакуумной технике. — М.: Советское радио, 1979. — 324 с.
9. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1973. — 399 с.
10. Неволин В.К., Шермергор Т.Д. О релаксации сорбции многокомпонентного газа в замкнутой системе // Письма в ЖЭТФ. — 1975. — Т. 1. — Вып. 15. — С. 722–725.
11. Жданов В.П., Павличек Я., Кнор З. Нормальные предэкспоненциальные факторы для элементарных физико-химических процессов на поверхности // Поверхность. — 1986. — № 10. — С. 41–50.
12. Mc. Cord M.A., Pease R.F.W. STM as micromechanical tool // Appl. Phys. Lett. — 1987. — Vol. 50. No10. — P. 564–570.
13. Неволин В.К. Нанотехнология в газовых средах с помощью туннельного микроскопа // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. — 1990. — Вып. 1 (135). — С. 27–29.
14. Неволин В.К. Пластическая нанодетформация образцов в туннельном микроскопе // Письма в ЖТФ. — 1988. — Т. 14. Вып. 16. — С. 1458–1460.
15. Патент РФ № 1634048 от 30.05.88. Способ бесконтактного локального формирования нанорельефа поверхности подложек / В.К.Неволин.
16. Неволин В.К. Локальная «глубинная» модификация полупроводниковых подложек в туннельном микроскопе // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. — 1990. — Вып. 3 (137). — С. 71–72.
17. Стриха В.И. Теоретические основы работы контакта металл — полупроводник. — Киев: Наукова думка, 1974. — 263 с.
18. Келли А. Высокопрочные материалы. — М.: Мир, 1976. — 261 с.
19. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1984. — Т. 1. — С. 85.
20. Аменадзе Ю.А. Теория упругости. — М.: Высшая школа, 1976. — 227 с.
21. Owen A.B. Memory switching in amorphous silicon devices // J. of Non-Cryst Solids. — 1983. — No. 59–60. — P. 1273–1280.
22. Jahanmir J., West P.E., Hsieh S. a. o. Surface Modification of a-Si-H with a STM Operated in Air // J. Appl. Phys. — 1989. — Vol. 65. — No. 5. — P. 2064–2068.
23. Неволин В.К. Локальная электродинамическая модификация поверхностей подложек // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. — 1991. — Вып. 2. (141). — С.78–80.
24. Мюллер Э.В., Цонь Т. Полевая ионная микроскопия. — М.: Мир, 1971. — С. 71.

25. Неволин В.К. Диэлектрический формализм в электронной теории поверхности // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1985. — № 9. — С. 15–22.
26. Неволин В.К., Осадкин В.А., Шермергор Т.Д. Работа выхода электрона и электронное сродство собственных полупроводников // Известия ВУЗов. Физика. — 1985. — № 12. — С. 67–71.
27. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций: Пер. с англ. — М.: Мир, 1972. — 543 с.
28. Muller E.W. Advances in Electronics and Electron Physics // New York — London. — 1960. — Vol. 17. — P. 83–179.
29. Грицкевич Е.Н., Обухов В.В., Точицкий Э.И. Ионно-кластерный и автоэмиссионный методы получения пленок // Зарубежная электронная техника. — 1982. — С. 3–21.
30. Неволин В.К. Управляемый массоперенос с нанометровым разрешением // Электронная промышленность. — 1991. — № 3. — С. 30–32.
31. Becker R.S., Golovchenko J.A., Swartzentrubei W.S. // Recherche — 1987. — Bd. 18. — No. 187. — P. 492.
32. The First International Conference Nanometer Scale Science and Technology. Jule, 1990. — Baltimor, Maryland, USA.
33. Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная эмиссия. — М.: Металлургия, 1972. — 359 с.
34. Добрецов Л.Н., Гамаюнова В.М. Эмиссионная электроника. — М.: Наука, 1966. — 283 с.
35. Биннинг Д., Рорер Г. Растровый туннельный микроскоп // В мире науки. — 1985. — №10. — С. 26–33.
36. Eigler D.H., Schweizer E.K. Imaging Xe with a Low-Temperature STM // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 66. — No. 9. — P. 1189–1192.
37. Неволин В.К. Нанотехнология (конкурсный проект) // Микроэлектроника. Сер. 3. Электронная техника. — 1988. — Вып. 4 (128). — С. 81.
38. Бессольцев В.А., Неволин В.К. Формирование металлических и молекулярных микропроводников в туннельном микроскопе // Электронная промышленность 1992. — Вып. 2. — С. 57–58.
39. Волков А.Б., Неволин В.К. Отрицательное дифференциальное сопротивление микромостиков // Письма в ЖТФ. — 1992. — Т. 18 (5). С. 1–3.
40. Волков А.Б., Неволин В.К. Нелинейные свойства точечных микроконтактов, формируемых туннельным зондом. Радиотехника и электроника. — 1999. — №11. С. 1373–1375.
41. Агеев В.Н., Зандберг Э.Я. Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности твердого тела // Вестник АН СССР. — 1985. — № 12. — С. 17–29.
42. Гиршфельдер Дж., Кортисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд. иностр. лит, 1961. — 929 с.
43. Berthe R., Halbritter J. Coulomb barriers and adsorbate effects in STM // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 43. — No. 9. — P. 6880–6884.
44. Arvia A.J. STM and electrochemistry // Surf. Sci. — 1987. — Vol. 181. — No. 1–2. — P. 78–91.
45. Liu H.-Y., Fan F.R.F., Lin C.W. et al. Scanning electrochemical and tunneling ultra microelectrode microscope... // J. Am. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — No. 13. — P. 3833–3839.
46. Husser O.E., Craston D.H., Bard A.J. Scanning Electrochemical Microscope // J. Electrochem. Soc. — 1989. — Vol. 136. — No. 11. — P. 3222–3228.

47. Lin C.W., Fan F.R.F., Bard A.J. High resolution photo electrochemical etching of n-GaAs with the Scanning Electrochemical and tunneling microscope // *J. Electrochem. Soc.* — 1987. — Vol. 134. — No. 4. — P. 1038–1039.
48. Graston D.H., Lin S.W., Bard A.J. High resolution deposition of Silver in Nafion films with the STM // *J. Electrochem. Soc.* — 1988. — Vol. 135. — No. 3. — P. 785–786.
49. Корняков Н.В., Левин В.Л., Макаров Е.Б. и др. СТМ в микролитографии // *Электронная техника. — Сер.3. Микроэлектроника.* — 1991. — В. 1 (140). — С. 3–7.
50. Silver R.M., Ehrichs E.E., de Lozanne A.L. Direct writing of submicron metallic features with a STM // *Appl. Phys. Lett.* — 1988. — Vol. 51. — No. 4. — P. 247–249.
51. Mc. Cord M.A., Kern D.P., Chang T.H.P. Direct deposition of 10 nm metallic features with the STM // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 1988. — Vol. 6. — No. 6. — P. 1877–1880.
52. Ehrichs E.E., De Lozanne A.L. Etching of Silicon (111) with the STM // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 1990. — Vol. 8. — No. 1. — P. 571–573.
53. Yau S.T., Saltz D., Wriecat A. et. al. Nanofabrication with a STM.// *J. Appl. Phys.* — 1991. — V.69. — №5. — P. 2970–2974.
54. Лускинович П.Н. Нанотехнологические процессы и комплексы для нанoeлектронных схем. Сборник докладов 5-й Всероссийской конференции «Нейрокомпьютеры и их применение». 1999. С. 353.
55. Garcia R., Calleja M., Perez-Murano F. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: nanofabrication and water bridge formation // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — Vol. 72. P. 2295–2298.
56. Abadal G., Perez-Murano F., Barniol N. Aymerich X. Field induced oxidation of silicon by STM // *Appl. Phys. A.* — 1998. Vol. 66. — P. 791–795.
57. Held R., Heinzel T., Studerus P., et al. Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope. — *Physica.* — 1998. — Vol. 2. P. 748–752.
58. Stievenard D., Fontaine P.A., Dubois E. Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation. *Appl. Phys. Lett.* 1997. V.70. No. 24. P. 3272–3274.
59. Гаврилов С., Лемешко С., Рошин В., и др. Исследование особенностей процесса локального окисления пленок титана на основе сканирующей зондовой микроскопии // *Известия вузов. — Электроника.* — 2000. — №3.
60. Адамов Ю.Ф., Мокеров В.Г., Неволин В.К., и др. Формирование и электрические свойства планарных 2D-наноразмерных структур // *Микросистемная техника.* — 2000. — № 1. С. 13–16.
61. Дряхлушин В.Ф., Востоков Н.В., Климов А.Ю., и др. Разработка методов сканирующей зондовой литографии для создания нанометровых элементов // *Микросистемная техника.* — 2000. — № 3. — С. 11–15.
62. Young R., Ward J., Your R. *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 27, No. 14 — P. 922–924; *Rev. Sc. Instr.* — 1972. Vol. 43. — No. 7. — P. 999–1011.
63. Ghosh S.K., Deb B.M. *Physics Reports (Review Section of Physics Letters).* — *Densities, Density-functionals and Fluids.* — 1982. — Vol. 92. — No. 1. — P. 1–44.
64. Алексеев Б.В., Абакумов А.И. Об одном подходе к решению уравнения Шредингера // *ДАН.* — 1982. — Т. 262. № 5. С. 1100–1102
65. Неволин В.К. *Известия вузов. Электроника. Квантовый одночастичный транспорт.* — 1999. — No. 5. — С. 3–13.

ГЛАВА 3

ЗОНДОВЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Создание элементной базы нанoeлектроники методами зондовой нанотехнологии предполагает двухэтапный процесс. Сначала методами традиционной микроэлектронной технологии создаются матричные кристаллы с проводящими дорожками. На втором этапе методами зондовой нанотехнологии формируются активные элементы нанoeлектроники. Рассматривается три известных направления, основанные на использовании в качестве активных элементов квазиодномерных (квантовых) проводов: применение углеродных нанотрубок; применение квазиодномерных металлических проводников и создание и использование полимерных микропроводников.

Формирование нанометровых объектов с помощью зондов СТМ или АСМ, зародившись как искусство и демонстрировавшее уникальные результаты, все больше становится востребованным для создания элементной базы нанoeлектроники, создания запоминающих устройств с терабитным объемом памяти. Тем самым понятие «зондовая нанотехнология» становится все более определенным и достаточно распространенным.

Далее наше внимание будет сосредоточено на зондовых технологиях, обеспечивающих создание элементной базы нанoeлектроники на основе квазиодномерных микроконтактов, проявляющих свойства квантовых проводов.

3.1. Квазиодномерные проводники как активные элементы наноэлектроники

Наряду с традиционным направлением развития элементной базы наноэлектроники на основе планарных многослойных туннельно-резонансных структур с квантовыми ямами развивается новое направление с использованием квантовых проводов как основного элемента «проводной» наноэлектроники на основе различных материалов [1–4]. Создание дискретных элементов такого рода требует проведения исследований контактов макроэлектродов с перемычками, которые в самом узком месте имеют столь малые размеры, что становится возможным квантование одной или двух поперечных степеней свободы носителей тока.

Технология зондовой микроскопии позволяет создавать точечные контакты, поперечные размеры которых настолько малы, что квантование проводимости можно наблюдать при комнатных температурах [1]. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы в спектре поперечного квантования энергии ближайшие уровни энергии E_j, E_{j+1} имели разницу энергий, превышающую тепловую энергию $\Delta E_j \geq 10 kT$ ($E_j \leq E_f$, где E_f – фермиевская энергия электронов для электродов).

В направлении создания проводных элементов наноэлектроники ведутся интенсивные исследования, из которых следует, что большое многообразие характеристик может быть получено даже на простейших двухэлектродных устройствах с квантовыми проводами. Так, характеристики планарных туннельно-резонансных диодов, в которых весьма точно нужно выдерживать толщины слоев из разных материалов, можно получить на квазиодномерных проводах с макроэлектродами из одного и того же материала, изменяя только диаметр провода [5]. Некоторые характеристики одноэлектродных устройств [6] также воспроизводятся двухэлектродными элементами с квантовыми проводами.

Геометрические характеристики квантовых проводов. Между двумя макроэлектродами возможны различные типы контактов, проявляющих квантовые свойства. Далее рассмотрим только контакты с квантовыми (или Q1D) проводами. Это означает, что носители тока имеют одну инфинитную степень свободы и на большей длине этого провода L кривизной поверхности провода вдоль его оси можно пренебречь, т.е. $L > a$, где a – характерный поперечный размер (например, диаметр

для провода круглого сечения или наибольший поперечный размер для провода прямоугольного сечения).

Оценим необходимые поперечные размеры квантовопроводных элементов. Для квантования одной поперечной степени свободы фермиевских электронов, переносящих ток, имеем:

$$a = \pi n / k_f$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$; k_f — фермиевское волновое число. На первый взгляд кажется, что чем меньше волновое число k_f или чем больше дебройлевская длина волны фермиевских электронов ($\lambda_f = 2\pi/k_f$), тем больше поперечные размеры провода. В связи с этим, например, в [3] рекомендуется использовать вместо нормальных металлов полуметаллы, у которых больше длина волны λ_f . Однако это справедливо только для одномодовых проводников ($n = 1$), когда $E_1 \leq E_f < E_2$. Такие проводники могут представлять собой молекулярные цепочки, соединенные макроэлектродами.

Для многомодовых проводников ($n > 1$, $E_1, \dots, E_n < E_f$), проявляющих квантовые свойства при комнатных температурах, имеем:

$$\alpha \leq \frac{\pi \hbar^2 \kappa_f}{10mkT}. \quad (3.1)$$

Из формулы видно, что чем больше фермиевское волновое число, тем больше возможные поперечные размеры провода. Для нормальных металлов $a \approx 20$ нм. Приведенные выше оценки поперечных размеров провода сделаны без учета конечной высоты потенциального барьера U_0 для электронов в проводе.

Учтем это обстоятельство в квазиклассическом приближении на примере провода круглого сечения для радиальных мод, когда орбитальный момент баллистических электронов равен нулю. Потенциал аппроксимируем в виде:

$$U(r) = U_0 \frac{\left(\frac{r}{a}\right)^\chi}{1 + \left(\frac{r}{a}\right)^\chi}.$$

Для симметричного потенциала $U(r)$ параметр χ может принимать любые четные значения $\chi = 2, 4, 6, \dots$. Тогда:

$$a \leq \frac{\pi \hbar^2 k_f}{10mkT} \frac{\left[\frac{(U_0 - E_f)}{E_f} \right]^{\frac{1}{\chi}}}{\left[1 + \frac{2}{\chi} + \frac{2E_f}{\chi(U_0 - E_f)} \right]} \quad (3.2)$$

Из этой формулы можно видеть, что, когда $\chi \rightarrow \infty$, имеем критерий для бесконечно высокой ямы. Обычно $U_0 \approx 2E_f$ и, приняв наименьший из возможных значений параметра $\chi = 2$ (яма с сильно размытыми краями), получаем наибольшую поправку $a \approx a_0/3$.

Для баллистического транспорта электронов в квазиодномерном канале на предельную длину провода необходимо наложить условие

$$l > L, \quad (3.3)$$

где L — длина когерентности электронов в канале.

Далее анализируется адиабатический транспорт электронов, для которого важна плавность перехода электродов-«берегов» в Q1D-канал [7]:

$$\pi^2(2R/a)^{1/2} > 1,$$

где R — радиус округления стыка провода с электродом ($L > 2R$).

Эффект дифракции электронов на резких границах перехода от макроэлектрода к каналу исследован в [8]. Этот вклад может быть существен, если нарушаются условия плавности при переходе к электродам.

Качество поверхности квантовых проводов, как и качество границ раздела для планарных туннельно-резонансных структур, принципиально. Для наблюдения квантовых эффектов размытие уровней поперечного квантования энергии, обусловленное шероховатостью поверхностей одномерных проводников, должно быть малым по сравнению с разницей значений энергий между ними [9].

Основные расчетные соотношения для двухэлектродных элементов. Включение внешнего электрического поля в квазиодномерном канале вызывает результирующий ток баллистических электронов и приводит к перераспределению вдоль канала положения уровней поперечного квантования энергии (см. рис. 3.1). Кривая $E_n(z)$ на рис. 3.1 изображает положение уровней поперечного квантования энергии без поля, $\tilde{E}_n(z)$ — при наличии поля.

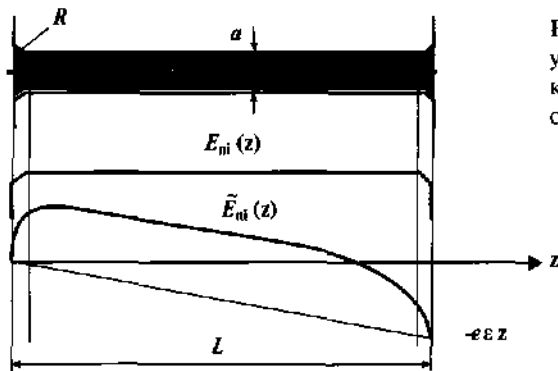


Рис. 3.1. Распределение уровней поперечного квантования вдоль квазиодномерного провода

Для расчета тока необходимо решать одномерное уравнение Шредингера:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_{kn}(z) + e\epsilon z) \psi = 0, \quad (3.4)$$

$$\epsilon = U/L,$$

где U – приложенное напряжение. В силу сделанных ранее предположений для решения уравнения (3.4) можно использовать квазиклассическое приближение. Имеем:

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{k(z)}} e^{iS(z)} + \frac{C_2}{\sqrt{k(z)}} e^{-iS(z)}, \quad S(z) = \int_0^z k(z') dz', \quad (3.5)$$

$$k(z) = \sqrt{2m\hbar^{-2} (E - E_{kn}(z) + e\epsilon z)}.$$

Константы C_1 и C_2 находятся из условия сшивания на границах квазиодномерного провода. Далее необходимо вычислить коэффициенты прозрачности для каждой моды $D = D(E, E_{kn}, eU)$. В квазиклассическом приближении их можно явно выразить, однако выписывать здесь нецелесообразно из-за большой громоздкости. Тогда выражения для тока можно представить в виде [10]:

$$I = \frac{e}{\pi\hbar} \sum_{k,n} \Omega_{kn} \int_{a_1}^{a_2} D(E, E_{kn}, eU) dE, \quad (3.6)$$

$$0 < \tilde{E}_{kn} \leq E_f,$$

$$\tilde{E}_{kn}(z_{\max}) = E_{kn}(z_{\max}) - e\epsilon z_{\max};$$

$$\begin{aligned}
 a_2 &= E_f - \tilde{E}_{kn}, \\
 a_1 &= E_f - \tilde{E}_{kn}, \dots eU \leq E_f - \tilde{E}_{kn}, \\
 a_1 &= 0, \dots eU > E_f - \tilde{E}_{kn},
 \end{aligned}
 \quad (3.7)$$

где $\tilde{E}_{kn}(z_{\max})$ — значения энергии двумерного квантования в канале при наличии внешнего поля в точках их максимума. Каждый уровень энергии поперечного квантования имеет максимум, который находится из условия:

$$\frac{dE_{kn}(z_{\max})}{dz} = eU/L \quad (3.8)$$

В случае рис. 3.1 $z_{\max} \approx R$, ($L \gg 2R$). Выписанная система уравнений позволяет рассчитать статические вольт-амперные характеристики квазиодномерных проводов, переходящих плавно в макроэлектроды.

Расчет динамических характеристик при больших напряжениях, когда $eU > E_f$ (отсутствует ток с коллектора) и дополнительно приложено переменное поле, проведен в работе [11]. В этом случае возможна отрицательная динамическая проводимость квазиодномерных каналов.

Типы статических вольт-амперных характеристик квантовых микроконтактов. Рассмотрим принципиальный вид возможных вольт-амперных характеристик (ВАХ). Для этого учтем, что коэффициенты прозрачности при $E > E_{kn}(z_{\max})$ изменяются от 0,5 до 1,0 [12] и не вносят в первом приближении существенных изменений в ВАХ. Далее коэффициент прозрачности будем считать постоянным и равным некоторому среднему значению \bar{D} . Рассчитаем ВАХ двухэлектродных устройств с золотыми электродами, в которых квазиодномерные проводники имеют различные поперечные размеры. Известно, что с уменьшением поперечных размеров проводников энергетический спектр квантования вытесняется из валентной зоны электродов-«берегов», что приводит к принципиально различным ВАХ.

Для каналов с предельно малыми поперечными размерами энергетический спектр поперечного квантования может быть целиком вытеснен из зоны проводимости электродов-«берегов» ($E_{\infty} > E_f$). Ток в канале возникнет только тогда, когда нижний энергетический уровень опустится в зону проводимости. Такая ВАХ типа электрического «пробоя» показана на рис.3.2. Она аналогична ВАХ одноэлектронных элементов, когда ток блокируется кулоновским барьером [6].

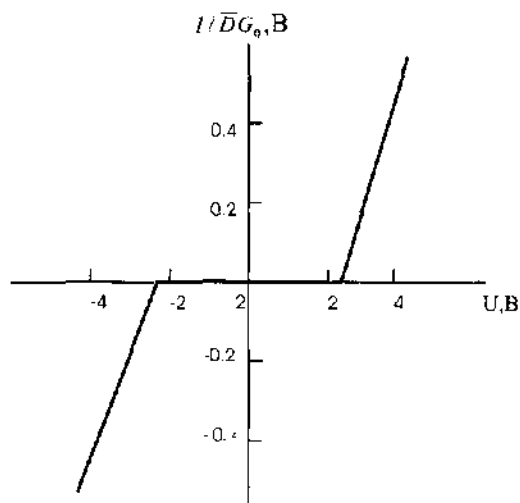


Рис. 3.2. ВАХ двухэлектродного элемента с квантовым проводом диаметром $a = 0,28$ нм (материал — Au ; $E_f = 5,51$ эВ; $U_0 = 10,41$ эВ; $R/L = 1/3$; $G_0 = 2e^2/h$)

Напряжение включения тока в этом случае может быть достаточно большим и определяется согласно выражению (3.6) в виде:

$$eU_e = (E_{00} - E_f)L/R. \quad (3.9)$$

Если плотность уровней поперечного квантования энергии над уровнем Ферми высока, то будет наблюдаться резкое нарастание тока. Такая ситуация характерна для сверхкоротких точечных микроконтактов, когда $L \rightarrow 2R$.

Если плотность уровней поперечного квантования энергии над уровнем Ферми высока, то будет наблюдаться резкое нарастание тока. Такая ситуация характерна для сверхкоротких точечных микроконтактов, когда $L \rightarrow 2R$.

На рис. 3.3 изображена ВАХ нанодиода, у которого диаметр провода в 1,4 раза больше предыдущего случая и изначально один из уровней квантования находится в потенциальной яме ($E_{00} < E_f$). Можно видеть, что ток выходит на «насыщение» при напряжении $U = 3,1$ В ($eU > E_f - \bar{E}_{00}(\tau_{\max})$), поскольку обратный ток с коллектора прекращается. При напряжении $U = 6,2$ В включается новая токовая мода. На этом же рисунке приведена дифференциальная проводимость этого микроконтакта, которая меняется скачкообразно, и в общем случае даже первая «полочка» не соответствует строго величине кванта проводимости $G_0 = e^2/\pi$, поскольку $\bar{D} \neq 1$. Однако, если

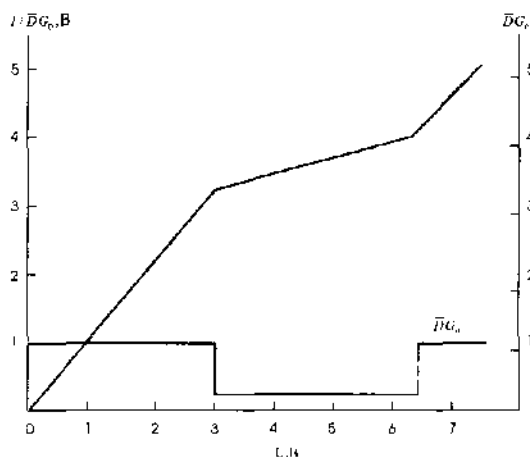


Рис. 3.3. ВАХ двухэлектродного элемента с квантовым проводом диаметром $a = 0,4$ нм (данные соответствуют рис. 3.2)

$$(E_f - E_{00})/E_{00} \gg 1,$$

то на этом участке $D = 1$. Величина второй полочки равна $R \bar{D} G_0 / L$, т.е. можно наблюдать «дробные» кванты проводимости.

На рис. 3.4 изображена ВАХ многомодового провода, отличающаяся тем, что на ней имеется скачок (ВАХ N-типа). Природа этих скачков связана с тем, что уровни энергии квантования, лежащие близко ко дну валентной зоны электродов, могут выключаться из переноса тока. Напряжение выключения самого нижнего уровня равно:

$$eU_d = E_{00} L / R \quad (3.10)$$

Для многомодовых «толстых» проводников может наблюдаться последовательность пиков, если разность значений энергии квантования между последующими соседними уровнями невелика и наряду с выключением происходит включение токовых мод.

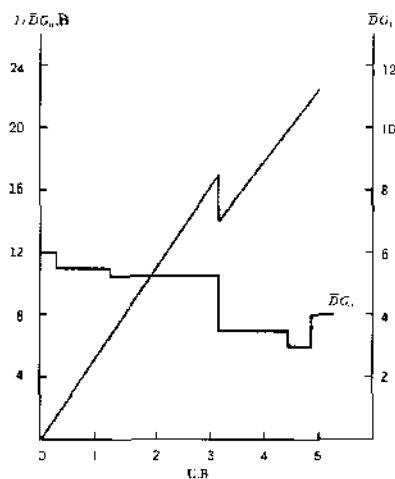


Рис. 3.4. ВАХ двухэлектродного элемента с квантовым проводом диаметром $a = 0,8$ нм (данные соответствуют рис. 3.2).

Величина пиков и их ширина могут нарастать, если в интервал kT будет попадать с ростом приложенного напряжения все большее количество уровней квантования. Возможно, подобные характеристики наблюдались на висмутовых наномостиках толщиной 50 нм при температуре 4,2 К в [3]. Наличие квантования проводимости на видимых «линейных» участках ВАХ можно обнаружить только путем ее дифференцирования по напряжению, (рис. 3.3, 3.4). Если энергетический спектр квантования провода устроен так, что разность значений энергии между последующим уровнем и предыдущим ΔE_{kn} , начиная с самого нижнего, удовлетворяет неравенству

$$E_{kn}L/R > \Delta E_{kn},$$

(здесь E_{kn} считается предыдущим уровнем), то будет наблюдаться ВАХ с нелинейно нарастающим током и нарастающей «лестницей» ступенек проводимости в зависимости от приложенного напряжения, пока не начнется эффект выключения токовых мод [13].

В целом сочетание эффектов включения, выключения и насыщения токовых мод определяет большое многообразие статических ВАХ двухэлектродных элементов с квантовыми проводами.

Учет пространственного заряда носителей тока в канале. Учет пространственного заряда в квазиодномерном канале существенно осложняет расчет ВАХ. Одномерное уравнение Шредингера для баллистических электронов принимает вид:

$$\frac{d^2\psi_{kn}}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_{kn}(z) + e\Phi(z))\psi_{kn} = 0, \quad (3.11)$$

где $\Phi(z)$ — самосогласованный потенциал, учитывающий распределение пространственного заряда электронов в канале. Волновые функции ψ_{kn} в квазиклассическом приближении, как и прежде, можно записать подобно формуле (3.5). Для отыскания потенциала $\Phi(z)$ необходимо решать уравнение Пуассона:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{dz^2} &= 4\pi \sum_{k,n} |\psi_{kn}|^2, \\ 0 < \tilde{E}_{kn} &\leq E_f. \end{aligned} \quad (3.12)$$

После подстановки в формулу (3.12) волновых функций в квазиклассическом приближении получается интегродифференциальное уравне-

ние, решение которого и позволяет в конечном счете найти волновые функции. Далее необходимо вычислить коэффициенты прозрачности:

$$D = D(E, E_{kn}, eU, I).$$

Соотношения для вычисления тока примут следующий вид:

$$I = \frac{e}{\pi \hbar} \sum_{k,n} \Omega_{kn} \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} D(E, E_{kn}, eU, I) dE, \\ 0 < \tilde{E}_{kn} \leq E_f, \quad (3.13) \\ \tilde{E}_{kn}(z_{\max}) = E_{kn}(z_{\max}) - e\Phi(z_{\max}, I, U).$$

Пределы интегрирования в формуле (3.13) будут определяться прежними выражениями из уравнения (3.7).

Покажем, что учет пространственного заряда носителей тока в канале с сужениями приводит к отрицательной дифференциальной проводимости или ВАХ S-типа. Механизмы возникновения статических ВАХ S-типов различны. Хорошо известны тепловые механизмы возникновения отрицательной дифференциальной проводимости для токовых шнуров [14], каковым и является квазиодномерный канал. Тепловое увеличение поперечных размеров канала может понижать уровни квантования поперечной энергии, что обеспечивает токи при меньших напряжениях после включения. Характерное отличие этих процессов — наличие гистерезиса ВАХ при больших токах, что и наблюдалось в [15]. Однако пространственный заряд носителей тока в квазиодномерном проводе может в ряде случаев при наличии сужения в микроконтакте приводить к отрицательной дифференциальной проводимости. Наличие сужения канала приводит к зависимости уровней поперечного квантования от продольной координаты и смещению их максимумов во внешнем поле. Пространственный заряд сам по себе даже несколько повышает положение этих уровней относительно энергии Ферми эмиттера. Однако во внешнем поле для ограниченных токов пространственный заряд может сдвигать положение максимумов уровней квантования в сторону от эмиттера, что позволяет пропускать токи после включения при меньших приложенных напряжениях.

Рассмотрим квазиодномерный круглый канал с сужением, рис.3.5, геометрические размеры которого таковы, что исходный спектр поперечного квантования энергии носителей тока в канале лежит выше

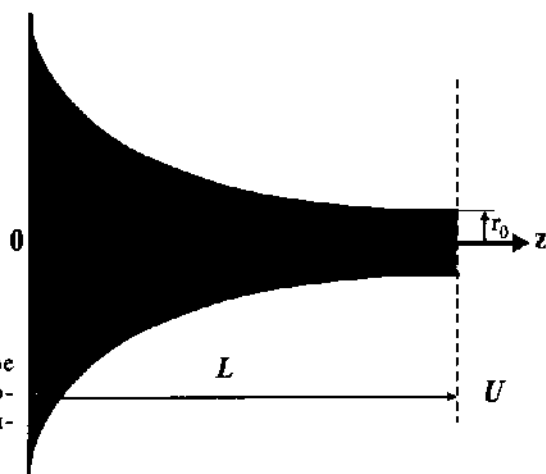


Рис. 3.5. Схематическое изображение квазиодномерного канала с сужением

уровня Ферми эмиттера. На расстоянии L от эмиттера находится плоский электрод, на который подается внешнее напряжение U .

Пусть радиус сечения канала меняется по закону:

$$r(z) = r_0 [1 + (\Delta/z)^a],$$

где $a > 0$ — произвольный показатель, характеризующий многообразие профилей канала. Тогда спектр энергии поперечного квантования в канале с конечной высотой стенок можно представить в виде [12]:

$$E_m(z) = \frac{E_{ni}^0}{[1 + (\Delta/z)^a]^2}, \quad (3.14)$$

где E_{ni}^0 — значения энергии поперечного квантования при $z = L$ и условии $\Delta/L \ll 1$. Для нахождения потенциала $\Phi(z, I, U)$ необходимо решать уравнение Пуассона. Запишем распределение плотности заряда для электронов в канале, участвующих в стационарном транспорте, в виде:

$$en(z) = \left\{ \frac{I}{S(z)} \left[\left(v_f^2 + \frac{2e\Phi(z, I, U)}{m} \right)^{\frac{1}{2}} - v_f \right] \right\}, \quad (3.15)$$

где $S(z) = \pi r^2(z)$ — площадь сечения канала; v_f — фермиевская скорость электронов.

Для оценки величины эффекта отрицательной дифференциальной проводимости упростим выражение для $en(z)$:

$$en(z) \approx Imv_f / (2S_0 eU),$$

где взяты среднее значение потенциала в канале и средняя величина сечения, выраженная через $S_0 = \pi r_0^2$. Тогда:

$$e\Phi(z) = \frac{\frac{eUz}{L} - gLz\left(1 - \frac{z}{L}\right)}{2},$$

где $g = 2\pi m v_f I / (S_0 U)$ — коэффициент, пропорциональный конечной проводимости канала. Пространственный заряд перераспределяет внешнее поле в канале, уменьшая его у эмиттера. При $g \geq 2eU/L^2$ наблюдается немонотонное распределение потенциала.

Каждый уровень энергии поперечного квантования при заданных I и U имеет свой максимум в канале, который находится из условия:

$$\frac{d\tilde{E}_{ni}(z_m, I, U)}{dz} = 0. \quad (3.16)$$

Если $E_{00}(z)$ есть низший уровень энергии квантования в канале ($E_{00} > E_f$), то он и определяет напряжение включения тока. При сделанных упрощениях имеем:

$$I = \frac{e\tilde{D}}{\pi\hbar} \left\{ E_f - \frac{E_{00}(\tilde{z}_m)^{2\alpha}}{[\tilde{z}_m^\alpha + (\Delta/L)^\alpha]^2} + eU\tilde{z}_m - \frac{gL^2}{2}\tilde{z}_m(1 - \tilde{z}_m) \right\}. \quad (3.17)$$

$$\frac{2\alpha E_{00}(\tilde{z}_m)^{2\alpha-1}}{[\tilde{z}_m^\alpha + (\Delta/L)^\alpha]^3} \left(\frac{\Delta}{L} \right)^\alpha - eU + \frac{gL^2}{2}(1 - 2\tilde{z}_m) = 0, \quad (3.18)$$

$$\tilde{z}_m = z_m / L, \quad eU_g \leq eU < eU_1,$$

где U_g — напряжение включения тока в микроконтакте; U_1 — напряжение включения следующей моды тока.

Можно показать, что система уравнений (3.17), (3.18) описывает S-образный участок ВАХ, если $eU_g > eU_0$ (рис. 3.6), т.е.

$$\frac{\alpha}{2} \left(\frac{\Delta}{L} \right)^\alpha > \frac{E_{00} - E_f}{E_{00}}$$

и

$$I_{\lambda}(eU_g) < I_n(eU_g),$$

где

$$I_n = \frac{e\bar{D}}{\pi\hbar}(E_{00} - E_f) \left\{ \left(\frac{\alpha E_{00} (\Delta/L)^\alpha}{2(E_{00} - E_f)} \right)^{\frac{1}{\alpha+2}} - 1 \right\},$$

$$I_{\lambda}(eU_g) = \frac{S_0}{L^2 \pi e m v_f} \left(\frac{L}{\Delta} \right)^2 (E_{00} - E_f)^2 \left(\frac{E_{00} - E_f}{2\alpha E_{00}} \right)^{2/\alpha}.$$

Величина участка отрицательной дифференциальной проводимости по напряжению $e\Delta U = eU_g - eU_0$ максимальна, если $\alpha = (L/\Delta)^{1/2}$.

Отметим, что для рассматриваемого механизма отрицательной дифференциальной проводимости существенное значение имеют соотношения геометрических размеров канала при прочих неизменных параметрах и может наблюдаться многообразие ВАХ с отрицательной дифференциальной проводимостью на одних и тех же материалах. На опыте в микроустройствах, изготовленных с помощью СТМ, на стати-

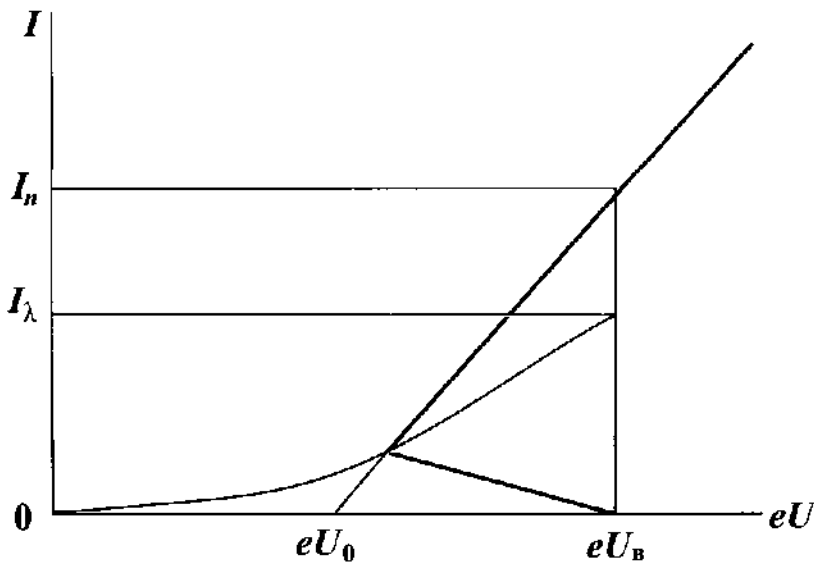


Рис. 3.6. Принципиальный вид S-образной ВАХ

ческих ВАХ наблюдаются нередко многочисленные S-образные участки, связанные, по-видимому, с включением нескольких мод тока и осцилляции напряжения на участках нарастающего тока ([16]).

В переменном электрическом поле учет пространственного заряда в одномерном канале также может приводить к отрицательной динамической проводимости [17].

В этом разделе изложены основы теории расчета статических ВАХ двухэлектродных элементов с квантовыми проводами. Рассмотрены, по существу, дискретные элементы наноэлектроники — нановаристоры (нелинейные резисторы) в статических режимах работы и нанодиоды при работе на высоких частотах. ВАХ нанодиодов, как следует из результатов работы, могут быть весьма разнообразными и уникальными. Каждый из них может предназначаться для выполнения определенных задач. В связи с этим нанодиоды с S-образными ВАХ нередко называют нанодинисторами, и используются они в основном для создания генераторов сверхвысоких частот. Оценка предельных частот по теоретическим и экспериментальным ВАХ на участках с отрицательной дифференциальной проводимостью дает величину $\sim 10^3$ ГГц, что согласуется с результатами работ [11, 17].

3.2. Зондовое формирование полимерных микропроводников

В межэлектродном зазоре между туннельным зондом и подложкой возможно создание электрических полей, сравнимых с внутриатомными при напряжениях, не превышающих порог ионизации. В таких полях за счет диполь-дипольного взаимодействия поляризованных молекул возможно образование упорядоченных пространственных структур, в частности молекулярных мостиков (см. параграф 2.1).

Впервые явление формирования проводящих каналов длиной до 100 нм было обнаружено в СТМ, работающем на воздухе [18]. При определенных условиях, в частности при медленном отведении зонда от поверхности подложки (не более 2 нм/с), возникали проводящие мостики между подложкой и зондом из адсорбата, которым они покрыты в обычных атмосферных условиях. Найденные закономерности могут проявляться при определенных условиях и в жидких диэлектриках.

В качестве модельного диэлектрика была выбрана эпоксидная диановая смола ЭД-20, предварительно обеспененная в форвакууме с последующей многочасовой электроочисткой [19]. Измеренное после этого объемное удельное сопротивление смолы превышало 10^{12} Ом·см. Этот жидкий диэлектрик отличается большой вязкостью ($\eta = 2...6 \cdot 10^3$ Па·с), большим молекулярным весом $M = 400-600$, наличием достаточно линейных удлинённых молекул. Было предположено, что в локальном электрическом поле между подложкой и зондом молекулы эпоксиды образуют длинные составные молекулярные цепочки (каналы проводимости), на которые слабо будет влиять их тепловое движение. Для молекулярных поперечных размеров цепочек принципиальным будет размерное поперечное квантование, которое приведет к заметным запретам на рассеяние электронов, переносящих ток. При этом влияние обычных (3–5 Тл) поперечных магнитных полей будет также несущественным. Оказалось, что при протекании тока (рис. 3.7) в молекулярных мостиках, возникающих между подложкой и зондом, в эпоксидной смоле может наблюдаться «резистивный нуль», когда сопротивление участка цепи падает на несколько порядков и составляет десятки ом на уровне 1 МОм измерительного резистора, включенного в цепь для измерения тока. Характерные значения наблюдавшегося тока в цепи — до 10 мкА, напряжение между электродами — до 100 мкВ [1].

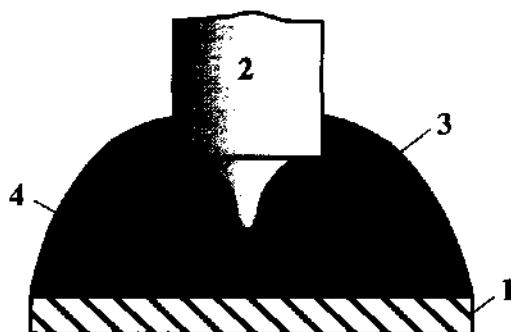
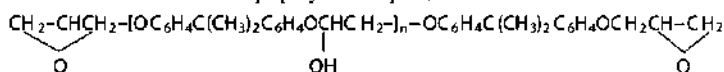


Рис. 3.7. Схематическое изображение элемента с вертикальным микроконтактом: 1 — металлическая подложка; 2 — зонд; 3 — микропроводник; 4 — диэлектрическая матрица. Химическая формула матрицы:



Наибольший интерес вызывает то обстоятельство, что сопротивление молекулярных мостиков слабо меняется вплоть до расстояний $d = 100\text{--}500$ нм. В нашем случае максимальная длина мостиков лимитировалась возможностями вертикального перемещения сканера. При прочих неизменных условиях длина мостиков определялась заданным напряжением (током) между электродами.

На рис. 3.8 представлен внешний вид элемента с вертикальным квазиодномерным полимерным каналом. Диаметр подложки 6 мм, толщина 0,5 мм. Диаметр вольфрамового зонда — 1 мм. Высота элемента — 10 мм.

ВАХ участка цепи, состоящего из полированной подложки (нержавеющая сталь), капли эпоксидной смолы и зонда из вольфрамовой проволоки, практически не различаются при зазорах между электродами $d = 1$ нм и $d = 240$ нм. После полимеризации эпоксидной смолы с помощью отвердителя ПЭПА (полиэтилен-полиамин) сопротивление участка цепи оставалось неизменным и в данном конкретном случае составляло 8 Ом. Максимальный ток, который удалось пропустить через один из полимерных проводников — 300 мА, после чего произошел разрыв цепи. Приложение к электродам напряжения до 100 В не привело к восстановлению какой-либо заметной проводимости. Наблюдаемые закономерности можно объяснить, если предположить, что имеет место баллистический режим протекания тока с помощью резонансно туннелирующих электронов между энергетическими уровнями каждой из молекулярных цепочек [20].

Сопротивление участка цепи полимерного проводника с электродами описывается формулой:

$$R = R_1 + \frac{1}{\sum \frac{1}{R_i}} + R_2,$$

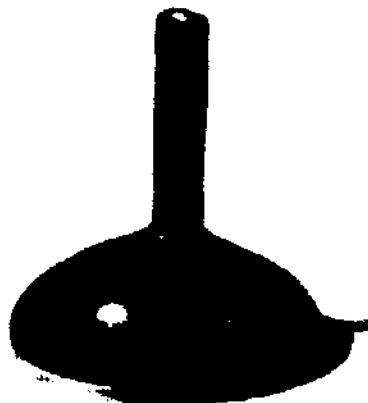


Рис. 3.8. Внешний вид элемента с вертикальным квазиодномерным микроконтактом (создан впервые в России с помощью СТМ, 1989 год)

где R_1, R_2 — контактные сопротивления со стороны подложки и зонда; R_i — сопротивление одной из молекулярных цепочек, которое не зависит от длины. Если предположить, что

$$R_i = \frac{\pi \hbar}{e^2} = 1,3 \cdot 10^4, \text{ Ом},$$

тогда объемное эквивалентное сопротивление молекулярной цепочки:

$$\rho \cong \frac{S_0 R_i}{d},$$

где S_0 — «поперечное» сечение для проводимости молекулярной цепочки. Полагая S_0 не более $5 \cdot 10^{-8}$ см (учитывается наличие вдоль цепочки бензольных колец), $R_i \sim 10^4$ Ом и подставляя $d = 2 \cdot 10^{-5}$ см, получаем $\rho \sim 1,3 \cdot 10^{-6}$ Ом см, что соответствует объемному сопротивлению поликристаллического серебра при 20 °С.

Объемное сопротивление полимерного проводника при $R \sim 8$ Ом, характерном радиусе острия зонда $r \sim 10^{-8}$ см в предположении, что в этой области наиболее вероятно формирование молекулярных мостиков, составляет:

$$\rho < \frac{\pi r^2 R}{d} \cong 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}.$$

Контрольное измерение контактного сопротивления на воздухе между подложкой и зондом из тех же материалов зависит от степени прижима зонда к подложке и составляет примерно 5–10 Ом. Это говорит о том, что реальное ρ полимерного проводника значительно меньше 10^{-6} Ом см.

Таким образом, в диэлектрической матрице с помощью туннельного микроскопа можно создавать полимерные микропроводники с металлическими электродами, проводимость которых отличается от проводимости матрицы, по крайней мере, на 18 порядков.

В экспериментах проявились необычные температурные свойства созданных элементов. Нагревание на несколько градусов приводило к увеличению сопротивления и резкому разрыву цепи при некоторой температуре T_n . Последующее охлаждение образца до температуры ниже T_n приводило к восстановлению низкого сопротивления проводника. Изменением температуры вблизи T_n можно было вызвать многократные переходы образца из низкоомного (< 10 Ом) состояния

в высокоомное (>100 МОм) и обратно. Температурная ширина перехода $<0,05$ К, гистерезис <1 К. В зависимости от времени жизни образца и характера воздействий при его исследовании наблюдалась тенденция к снижению температуры перехода T_n .

Переход образца в высокоомное состояние происходил также при охлаждении его до температуры T_0 , при которой, однако, в отличие от T_n , после двух-трех переключений наступал необратимый переход образца в высокоомное состояние.

Уникальна была динамика переключения проводимости микропроводника в точке T_n . Принципиальным для всех изготовленных микропроводников при любой полярности источника, наряду с «шумовым» изменением сопротивления, всегда было наличие ступенчатых переключений различной длительности между состояниями образца, соответствующими вполне определенным значениям его сопротивления. Наблюдаемые экспериментальные данные можно объяснить переносом зарядов между электродами по линейным молекулярным цепям. Нагрев образца приводит к расширению диэлектрической матрицы, и зонд удаляется от подложки. При этом происходит натяжение линейно выстроенных молекулярных цепочек и их спонтанное отключение по мере увеличения расстояния между подложкой и зондом. Если в точке T_n имеет место предполагаемый механизм переключения, то при температуре несколько выше T_n небольшое механическое давление на зонд должно переводить микропроводник снова в низкоомное состояние, что неоднократно наблюдалось в экспериментах. В этом случае также имело место ступенчатое изменение сопротивления.

Оценка величины сопротивления отдельной молекулярной цепочки по ступенькам переключения цепи в низкоомной области, когда практически подключены все молекулярные цепочки в канале проводимости, давала величину $r \geq (1,2 \pm 0,3)$ Ом. Это значение совпадает с величиной квантового сопротивления $\pi\hbar/e^2 = 1,3 \cdot 10^4$ Ом. Однако следует отметить, что наблюдались в этой области и отдельные кванты сопротивления меньшей величины. При переключении сопротивления микропроводников в высокоомном состоянии, когда происходит отключение последних молекулярных цепочек или первое включение всего нескольких цепочек, оценка дает $r \geq (7,5 \pm 1,2) \cdot 10^6$ Ом. Существенное различие в оценках сопротивления одной молекулярной цепочки может быть связано с изменением ее сопротивления за счет расширения диэлектрической матрицы при нагреве.



Рис. 3.9. Осциллограмма спонтанного переключения напряжений на полимерном микропроводнике при $T = 299,2$ К

Для создания элементной базы нанозлектроники на основе полимерных микропроводников начаты новые исследования. Эта осциллограмма получена в декабре 2004 года на новой серии образцов и убедительно подтверждает полученные ранее результаты [1].

Полимерная элементная база нанозлектроники имеет ряд преимуществ. Возможность коммутировать миллиамперные токи делает совместимыми элементы нанозлектроники и микроэлектроники. Явное проявление квантования проводимости при комнатных температурах расширяет функциональные возможности полимерных нанозлементов.

Далее описываются результаты исследований по созданию планарных квазиодномерных молекулярных каналов проводимости [62]. Для создания таких каналов за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул во внешнем электрическом поле необходимо выполнение нескольких условий. Как и прежде, энергия диполь-дипольного взаимодействия должна превышать тепловую энергию «разваливания» проводящего канала. Иначе говоря, существует критическое поле формирования. Далее необходима «канальная» организация электрического поля, такая, чтобы на оси канала продольное поле было максимальным и быстро спадало по радиусу. Необходимо, чтобы по возможности линейные макромолекулы имели на концах активные образования для «самосборки» в длинные каналы проводимости. Для формирования планарного молекулярного проводника в качестве электродов, обеспечивающих выполнение вышеуказанных условий, использовались многостенные углеродные нанотрубки (или их пучки), кото-

Число молекулярных цепочек в канале проводимости можно оценить, исходя из сопротивления одной цепочки и сопротивления образца в низкоомном состоянии. Расчеты показывают, что молекулярных цепочек более 2000.

На рис. 3.9 приведена осциллограмма переключения напряжений на полимерном микропроводнике при $T = 299,2$ К.

Для создания элементной базы

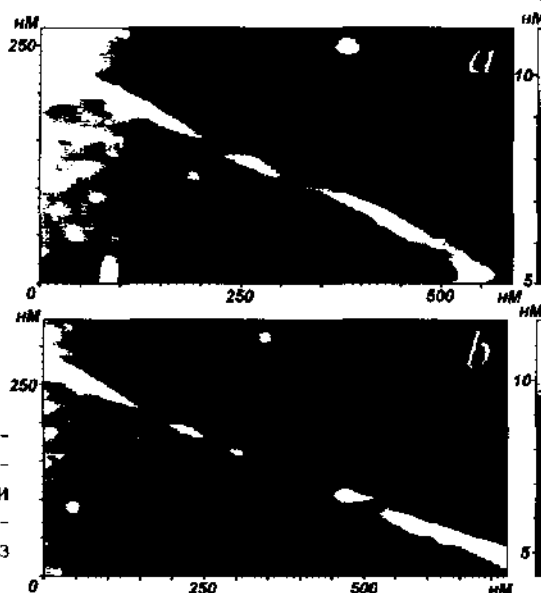


Рис. 3.10. АСМ изображения многостенной углеродной нанотрубки до (а) и после (б) операции разрезания (слева видна одна из проводящих дорожек)

рые располагались между проводящими дорожками и подвергались механическому либо электрическому разрезанию зондом АСМ (рис. 3.10).

Величины зазоров изменялись от 20 до 500 нм. В таких зазорах легко организовывалось электрическое поле «канального» типа. Далее наносилась микрокапля эпоксидной диановой смолы ЭД-20. При подаче разности потенциалов между углеродными нанотрубками до 10 В, возникал электрический ток — в межэлектродном зазоре образовывался молекулярный канал проводимости. В силу планарности канала составляющие его макромолекулы подвергаются ориентирующему

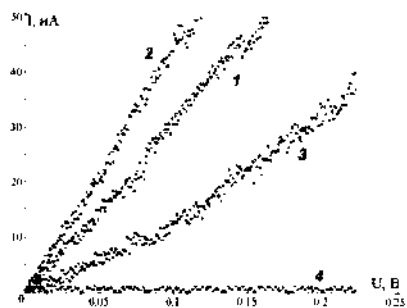


Рис. 3.11. ВАХ цепи с молекулярным проводником при различных напряжениях затвора U_g : 1 — $U_g = 0$ В; 2 — $U_g = -20$ В; 3 — $U_g = 20$ В. Кривая 4 соответствует молекулярному проводнику в «выключенном» состоянии, вызванном резким изменением поперечного электрического поля

влиянию поверхности подложки, что обуславливает сохранение стабильности созданного молекулярного канала в условиях отсутствия напряжения сток-исток. Поскольку диаметр нанотрубных электродов порядка 10 нм, а прикладываемые напряжения составляют единицы вольт, то на концах этих электродов концентрируются электрические поля порядка 10^8 – 10^9 В/м, достаточные для автоэлектронной эмиссии с большими плотностями токов. При энергии эмитируемых электронов, превышающей 5 эВ возможен разрыв связей молекул эпоксидной смолы с образованием их фрагментов. Таким образом, нельзя исключать участие в молекулярном канале фрагментов молекул эпоксидной смолы, а также присутствующих остаточных примесей.

Проводимостью сформированного канала можно было управлять с помощью третьего электрода, расположенного под слоем оксида кремния на подложке. На рис. 3.11 приведены статические ВАХ участка цепи, содержащего проводящие дорожки, многостенные нанотрубки и молекулярный канал. Значительный вклад в сопротивление цепи вносят области контакта нанотрубок с дорожками. Можно видеть, что проводимость молекулярного канала модулируется управляющим полем и экспериментальное устройство проявляет свойства полевого транзистора (необходимо отметить, что многостенные углеродные нанотрубки, играющие роль электродов, сами по себе не проявляли сколько-нибудь заметной управляемости). При резком изменении управляющего поля (переключении напряжения затвора с -20 на $+20$ В со временем переходного процесса порядка 0,1 мс) проводимость канала исчезала. Для восстановления проводимости канала необходимо было вновь подать напряжение сток-исток около 10 В. В этих режимах экспериментальное устройство проявляло свойства энергонезависимой ячейки памяти.

Наблюдаемые экспериментальные результаты, по-видимому, можно объяснить микромеханикой молекул во внешних электрических полях. В то время как продольное электрическое поле сток-исток ориентирует макромолекулы в линейные молекулярные мостики (о достаточной степени линейности последних свидетельствует выполнение условий баллистического транспорта в аналогичной вертикальной структуре), поперечное поле затвора должно вызывать частичную переориентацию молекул. Однако вопрос конкретного механизма модуляции проводимости молекулярного канала остается открытым.

3.3. Методы формирования металлических квазиодномерных микропроводников на подложках

Новые возможности в микроэлектронике связывают с уменьшением линейных размеров функциональных элементов. В связи с этим развиваются методы создания наноструктур, отличающиеся от традиционных подходов к достижению сверхмалых размеров элементов, в основе которых лежит применение зондовых микроскопов как для визуализации и контроля объектов на подложке, так и для локальной модификации свойств поверхности с использованием ряда методов, основанных на различных физических принципах. Одним из наиболее эффективных является метод, связанный с процессом зондового окисления полупроводниковых материалов или металлических пленок [21, 22].

В обычных атмосферных условиях поверхности практически всех изделий покрыты пленкой адсорбата. Основу адсорбата составляет вода, находящаяся в квазижидком состоянии. При стимулировании током зонда возможно окисление металлических и полупроводниковых подложек. Если происходит анодирование поверхности проводящих подложек, то потенциал на подложке должен быть положительным.

Метод локального анодного окисления (ЛАО) получил широкое распространение при создании функциональных элементов нанoeлектроники [23]. В качестве инструмента для проведения зондовой литографии используются методики сканирующей зондовой микроскопии с применением проводящих зондов. В ряде работ [24, 25] продемонстрировано ЛАО как полупроводниковых пленок (Si, GaAs), так и пленок различных групп металлов: Al (III группа), Ti (IV группа), V, Nb, Ta (V группа), Cr, Mo, W (VI группа). Наиболее перспективными считаются тугоплавкие металлы IV–VI групп ввиду их устойчивости к пропусканию больших плотностей тока.

При формировании наноэлементов на подобных тонкопленочных структурах существуют проблемы получения высокой проводимости и снижения дефектности исходного материала. Эти свойства определяются в основном технологией напыления пленок. Таким образом, стабильность и воспроизводимость характеристик устройств нанoeлектроники напрямую зависят от качества исходных пленок и подложек, на которые они наносятся.

В наших работах сверхтонкие пленки титана (до 10 нм) осаждались на подложки Si с ориентацией (100), покрытые термически выращенным SiO_2 толщиной 500 нм. В качестве технологии формирования пленок Ti были использованы методы термического вакуумного напыления в резистивном тигельном испарителе [26] и конденсация импульсной электроэрозионной плазмы [27]. Осаждение проводилось в вакууме 10^{-5} Па с использованием в качестве напыляемого материала Ti с содержанием основного вещества не менее 99,9999%.

Анализ морфологии поверхности пленок на АСМ показал, что пленки, нанесенные первым методом, имеют более развитый рельеф. Данный факт может быть обусловлен нанокристаллической структурой такой пленки с характерным размером кристаллитов, составляющих десятки нанометров. В то же время пленки Ti, полученные вторым способом, имеют более гладкую морфологию с шероховатостью менее 0,5 нм, что является следствием кинетики конденсации высокоскоростных плазменных потоков при формировании неупорядоченных пленок с плотностью, близкой к монокристаллическому материалу. Кроме того, импульсный характер осаждения позволяет строго контролировать толщину пленки вплоть до 1 нм. Несмотря на малую толщину таких пленок Ti, они остаются стабильными на воздухе достаточно длительное время.

Таким образом, метод конденсации импульсной электроэрозионной плазмы является, на наш взгляд, более предпочтительным для задач нанотехнологии, связанных с процессами ЛАО.

Анодирование пленок титана проводилось АСМ Solver-P47 (NT-MDT, Зеленоград) с использованием кремниевых зондовых датчиков с проводящим покрытием (TiN, W_2C , Pt). Предварительно пленка сканировалась в контактном режиме, и к зонду подводились импульсы напряжения в интервале от -10 до 10 В и периодом 0,1 мс. Механизм формирования анодных пленок с использованием зондов микроскопа до конца не изучен. Имеется ряд попыток описания роста оксида на основе электрофизических (в основном базирующихся на теории Кабрерра–Мотта) и кинетических моделей [28]. Однако все эти модели находятся в сильной зависимости от параметров и условий проведения эксперимента, к которому они применяются, и результаты различных авторов трудно поддаются обобщению. Основная проблема при построении модели окисления связана с учетом положения и формы катода (зонда), который имеет конечные размеры и не являет-

ся жестко зафиксированным, в отличие от промышленного процесса анодирования. В основном в работах исследуется зависимость роста оксида на тонких пленках как функция постоянного напряжения без учета протекания тока, связанного с изменением емкости системы

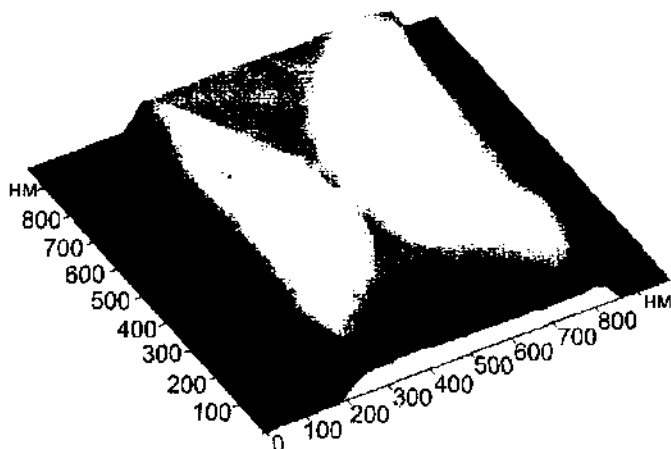


Рис. 3.12. Вид титановой дорожки после локального анодного окисления, подложка — SiO_2/Si

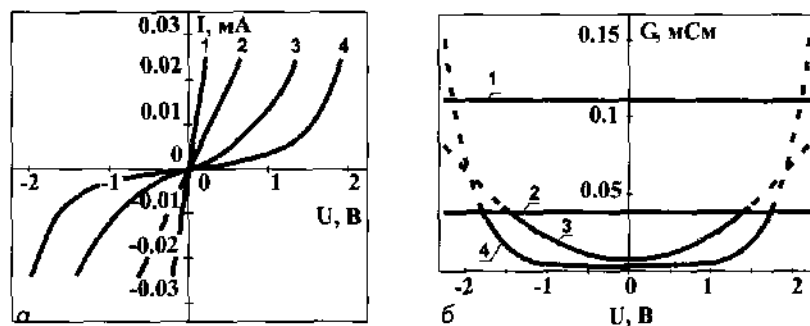


Рис. 3.13. Электрофизические характеристики наноконтактов: а) изменение ВАХ при формировании наноконтактов; б) зависимость дифференциальной проводимости от напряжения: 1 — исходная титановая дорожка; 2 — после ЛАО; 3, 4 — после первого и второго токового воздействия

пленка-зонд при колебании кантилевера в полуконтактном методе. В связи с этим для устранения указанной неопределенности использовался контактный режим анодирования, а для уменьшения времени анодирования и, следовательно, минимизации ширины линии литографии выбирались малые периоды импульсов, которые позволяют обеспечить имеющееся оборудование (до 0,1 мс). Основным механизмом переноса реагентов к границе роста оксида в этом случае является протекание нестационарных ионных и электронных токов при перекрестном процессе в повторяющихся импульсах.

В связи с этим закон нарастания толщины окисной пленки со временем нами оценивался по следующей формуле (см. параграф 2.11):

$$d_0(t) = s\varepsilon\sigma(U - U^*) \left\{ \sqrt{1 + 2I_0\beta t / (U - U^*)} - 1 \right\},$$

$$\beta = \frac{\eta\chi}{\sigma\varepsilon s^2}.$$

Здесь χ — электрохимический эквивалент окисления пленки; η — эффективность тока, затрачиваемая на окисление; σ — объемная проводимость проводящей пленки, над которой находится слой оксида; s — площадь поверхности зонда, с которой осуществляется эмиссия; ε — диэлектрическая проницаемость пленки оксида; U^* — напряжение начала процесса анодирования, поскольку электрохимическая реакция окисления имеет пороговый характер; I_0 — начальный ток через металлическую пленку без оксида.

Атомно-силовой микроскоп был модифицирован в целях обеспечения возможности проведения ЛАО с одновременным измерением электрических характеристик получаемых структур. Это позволило контролировать процесс формирования наноконтактов по изменению их проводимости. На основе аморфного титана после проведения ЛАО (рис. 3.12) формировались наноразмерные сужения шириной около 50 нм.

Так как сам титановый мостик, в котором происходило «вырезание» наносужения, имеет ширину 1 мкм и длину 2 мкм, то сопротивление структуры увеличивалось незначительно. Таким образом, полученного размера наноконтактов недостаточно для проявления квантовых свойств при комнатных температурах. Расчетная величина критического диаметра наносужения, при котором уровни энергии начинают расщепляться [26], составляет для титана менее 7 нм.

Для контролируемого уменьшения поперечных размеров наносужения до требуемой величины использовался метод локального окисления, инициированного током (ЛОИТ) [29]. В данном случае формирование оксида происходит за счет локального разогрева при протекании больших плотностей тока через узкий наноразмерный канал. Для проведения ЛОИТ применялась интегрированная в ПЭВМ цифровая плата, которая также позволяла измерять ВАХ. При измерении можно было ограничивать величину протекающего тока, а также изменять его с заданным шагом. В работе минимальный предел по току составлял 25 мкА (до данной величины проводилось измерение ВАХ формируемых наноконтактов).

Постепенно увеличивая верхний предел протекающего тока, проводилось ЛОИТ. Данная схема позволяет проводить равномерный нагрев места окисления, что предотвращает образование дефектов в структуре в результате термоудара. Более того, сам процесс окисления длится несколько миллисекунд, а результат его можно контролировать по изменениям в зависимости тока от напряжения.

По оценкам, температура в центре наносужения была не ниже 400 °С. По-видимому, этой температуры уже достаточно, чтобы начался процесс окисления аморфных пленок, которые в силу своей метастабильности являются более активными, чем поликристаллические пленки.

После проведения ЛАО полное сопротивление схемы увеличилось в два раза, и это значение являлось начальным для последующего ЛОИТ. Благодаря контролируемому процессу окисления можно было постепенно увеличивать величину порогового напряжения наноконтактов при нескольких включениях тока. На рис.3.13 показаны ВАХ и зависимость дифференциальной проводимости G от напряжения в наноконтакте U после двух процедур включения тока. Как видно из зависимостей, на них не наблюдается квантования проводимости [30], что, по-видимому, свидетельствует о повышенной температуре наноконтактов при протекании больших плотностей токов и в связи с этим размывании уровней квантования энергии. Несовершенство поверхности наноконтактов также может заметно разрушать квантование проводимости. Однако наличие нелинейных характеристик свидетельствует о возможности модулировать проводимость поперечным электрическим полем.

Таким образом, на примере титановых пленок показаны процессы формирования металлических квазиодномерных микроконтактов на подложках посредством трехстадийного процесса с использованием стандартной субмикронной технологии, методов ЛАО и ЛОИТ.

3.4. Создание элементов металлической наноэлектроники

В начале 90-х годов были высказаны идеи [3, 4] и проведены первые эксперименты по созданию элементов электроники, состоящих из металлических материалов столь малых размеров, что электроника на их основе была названа **металлической наноэлектроникой**. Элементная база такой электроники может быть создана на основе металлических квазиодномерных проводов — квазиодномерных микроконтактов, проявляющих квантовые свойства проводимости при комнатных температурах.

В последующие годы наиболее интенсивные исследования по созданию элементной базы металлической наноэлектроники развернулись в США в компании IBM и в Японии. Использовались титановые пленки, в которых для получения квазиодномерного канала проводимости применялось локальное анодное окисление с помощью зонда АСМ. Нам удалось создать металлические нановаристоры с управляемой нелинейностью [26].

Для создания элементной базы металлической наноэлектроники предлагается использование анодоокисляемых металлов, окислы которых имеют небольшую диэлектрическую проницаемость в отличие от окислов титана, поскольку высокочастотные токи шунтируются по диэлектрическим перемычкам. В связи с этим были выбраны тантал и алюминий, у которых окислы имеют значительно меньшую диэлектрическую проницаемость. Использовался двухэтапный процесс: на первом этапе методами традиционной микронной технологии создавались матричные кристаллы на диэлектрических подложках с металлическими проводящими дорожками; на втором этапе методами зондовой нанотехнологии создавались планарные элементы металлической наноэлектроники.

Квазиодномерный металлический канал в некотором роде аналогичен квантовому проводу. Однако в отличие от квантового провода в канале не удалось наблюдать явно выраженного квантования при комнатной температуре, поскольку поперечные размеры канала недостаточно малы для эффекта квантования в условиях комнатных температур [31, 32].

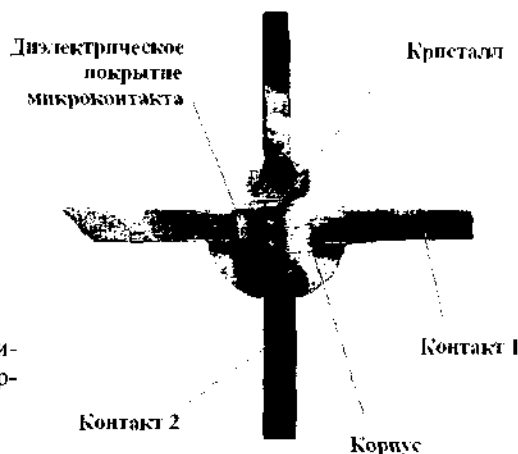


Рис. 3.14. Макет нановаристора-нанодиода в стандартном СВЧ-корпусе

Размещая двухэлектродные планарные квазиодномерные микроконтакты в стандартные микроэлектронные корпуса, можно создать ряд элементов электроники с нанометровыми активными областями. При этом возможности зондовой нанотехнологии позволяли создать на исходном кристалле необходимую характеристику. На рис. 3.14 представлен макет нановаристора-нанодиода в стандартном СВЧ-корпусе, рассчитанном на частоты до 18 ГГц.

Возможности такого устройства зависят в том числе от используемых частот. В квазистатических режимах имеем нановаристор с задаваемой нелинейностью резистора. На рис. 3.15 показан диапазон возможных характеристик. На кривых 3, 4 (рис. 3.15) имеются участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Устройства с такими характеристиками можно называть нанодинисторами. На основе

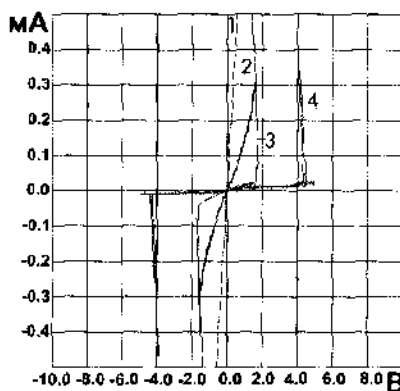


Рис. 3.15. ВАХ макетов планарных нановаристоров. Последовательность характеристик 1–4 отражает уменьшение поперечных размеров микроконтактов

нанодиисторов возможно создание, в частности, генераторов и переключателей тока гигагерцового диапазона частот. Применение нанодиисторов для генераторов гармонических колебаний выгодно тем, что собственная электрическая емкость диодов мала за счет значительного расстояния между макроэлектродами, соединяющими микропроводник. Принимая конструкционную емкость $C_k = 10^{-3}$ пФ, отрицательное сопротивление диода в рабочей точке для золотой подложки $|R_g| \sim 10^3$ Ом, получаем предельную $\omega_p = (C_k^2 R_g R)^{-1/2} \sim 10^3$ ГГц, где R — сопротивление резистора, ограничивающее ток через диод, $R \sim 10^4$ Ом, при этом возможная величина амплитуды тока — 0,2 мА.

Нановаристоры, работающие на высоких частотах, по существу, выполняют роль СВЧ-диодов и могут использоваться, например, в качестве смесителей. Высокочастотные свойства таких устройств в том числе ограничиваются наличием диэлектрических перемычек, сопровождающих квазиодномерный канал и шунтирующих частично высокочастотный сигнал.

Для управления током баллистических электронов в квазиодномерном канале оценим величину поперечного электрического поля. Управляющее поле должно «выдавить» из валентной зоны уровни квантования поперечной энергии фермиевских электронов, вылетающих из истока, путем уменьшения ширины потенциальной ямы. Положение нижнего уровня квантования относительно энергии Ферми ϵ_f определяется $\Delta\epsilon \leq \epsilon_f$. Тогда для оценок

$$\Delta\epsilon \leq \epsilon_f = edE_\perp,$$

где d — ширина квазиодномерного канала; E_\perp — напряженность поперечного электрического поля; e — заряд электрона.

Энергию фермиевских электронов можно оценить по формуле:

$$\epsilon_f = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m_e},$$

где n — концентрация валентных электронов; m_e — масса электрона. Согласно этой формуле, фермиевская энергия электронов, например, в тантале равна 13,95 эВ. Если ширина квазиодномерного канала составляет менее 10 нм, то для тантала управляющее поле равно $1,4 \cdot 10^7$ В/см.

Если управляющее поле подается через диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 и толщиной l , то величину управляющего напряжения можно оценить по формуле

$$eV_i \leq \epsilon_f \left(1 + \frac{\epsilon_f l}{\epsilon_0 d} \right),$$

где ϵ_f — поперечная диэлектрическая проницаемость квазиодномерного канала. В зависимости от ширины квазиодномерного канала $1 \leq \epsilon_f < \infty$. Для молекулярных цепочек $\epsilon_f \rightarrow 1$, для массивных металлических проводников в квазистатическом пределе $\epsilon_f \rightarrow \mu$. Из формулы видно, что управляющее напряжение затвора существенно зависит от соотношения поперечных размеров и диэлектрических проницаемостей. Если $l = 100$ нм, $d = 10$ нм, диэлектрическая проницаемость оксида тантала для низких частот равна $\epsilon_0 = 23$ [33], то $eV_i \leq 14 (1 + \epsilon_f/2,3)$ эВ. Следовательно, управляющее напряжение затвора может составлять десятки вольт. В этом случае вместо управления каналом проводимости возможен пробой диэлектрика (возникновение значительных токов утечки), т.е.

$$V_i > V_p,$$

где V_p — напряжение пробоя диэлектрика.

Для доказательства транзисторного эффекта были изготовлены структуры с танталовым «крестиком» (рис. 3.16). Основные параметры данных структур: толщина тантала 5–6 нм, ширина дорожек 2–3 мкм.

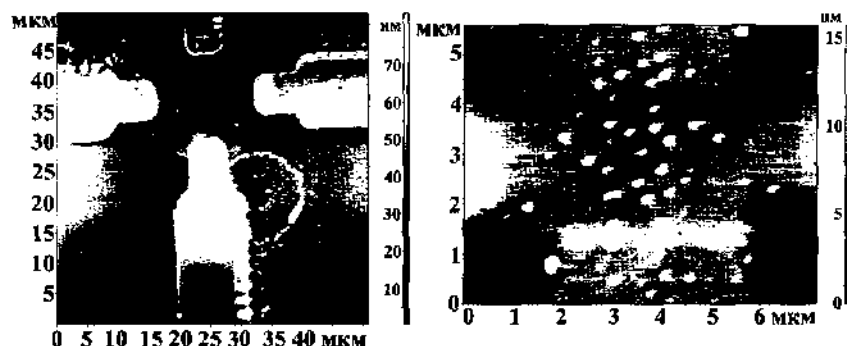


Рис. 3.16. Рельеф стандартных танталовых структур: слева — обзорный вид, справа — танталовый «крестик»

Образование оксида тантала проводилось методом анодного окисления с использованием зондового датчика с платиновым треугольным жестким кантилевером с собственной частотой около 450 кГц. Окисление проводилось путем подачи на зонд и исследуемый крестик разности потенциала в виде ступеньки в контактном методе. Амплитуда напряжения равнялась 10 В. Длительность каждой ступеньки — 0,01 мс. Число таких сигналов — 100. Окисление проводилось в контролируемой среде при относительной влажности от 50–75%. На рис. 3.17 приведено рельефное изображение квазиодномерного канала, полученного окислением танталового крестика.

Процесс получения такой структуры насчитывал три технологические операции: «отсечка» нижнего контакта, «отсечка» верхнего контакта и получение квазиодномерного канала с шириной <10 нм. После первой и второй технологической операции проводилось измерение тока, проходящего через контакт для нижнего и верхнего контакта. Измерения показали полное отсутствие какого-либо тока утечки.

Были измерены ВАХ контактов (сток-исток) в зависимости от поданного на нижний контакт (затвор) потенциала (рис. 3.17). Из характеристик можно видеть отсутствие токов утечки между затвором и стоком. Поведение характеристик при подаче отрицательного потенциала на затвор свидетельствует о том, что в канале проводимости имеются участки с туннельной проводимостью.



Рис. 3.17. Изображение рельефа квазиодномерного канала, полученного окислением танталового «крестика»

Вольт-амперная характеристика квазиодномерного канала

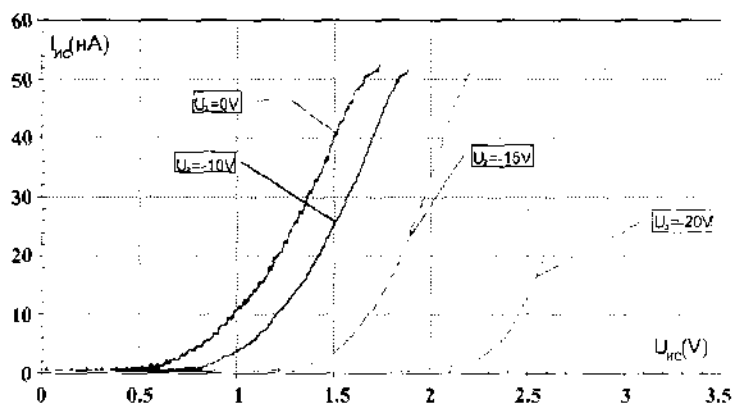


Рис. 3.18. ВАХ квазиодномерного канала с шириной < 10 нм, изображенного на рис. 3.15

Измерение ВАХ при подаче положительного потенциала не проводилось вследствие следующих причин. По теории, при подаче положительного потенциала на затвор наблюдается возрастание тока баллистических электронов в квазиодномерном канале. Так как процесс окисления при анодировании характеризуется в основном проходящим током, то вследствие возрастания тока баллистических электронов в квазиодномерном канале возможно дальнейшее окисление этого канала и выход его из строя. Действительно, дальнейшие эксперименты показали, что при попытке подачи положительного потенциала наблюдалось разрушение квазиодномерного канала, проявляющееся в полном окислении контактов (рис. 3.19). Однако до конца непонятен механизм такого воздействия.

Для предотвращения дальнейших процессов анодирования необходимо закрывать активные области кристаллов диэлектрическим покрытием (рис. 3.14).

Рассматривая основные параметры и ВАХ прототипов устройств на основе квазиодномерных металлических проводников, управляемых полем, необходимо отметить следующее. Радикальным методом, повышающим квантовые свойства металлических проводов и увеличивающим возможность управления их проводимостью, является уменьшение их поперечных размеров.

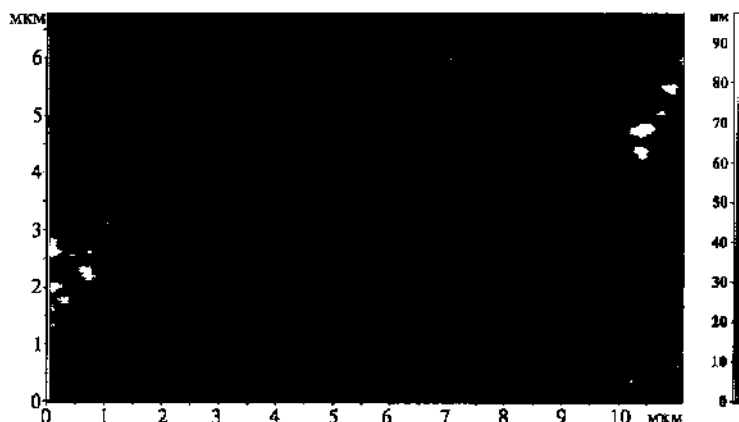


Рис.3.19. Изображение рельефа квазиодномерного канала после подачи на затвор положительного смещения

Более детальное рассмотрение ВАХ, показанных на рис. 3.18, приводит к выводу, что канал проводимости состоит из металлических островков, проводимость между которыми осуществляется с помощью автоэлектронной эмиссии между островками. Тормозящее электрическое поле, поданное на третий электрод, управляет автоэлектронным током. Расчеты по такой модели удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

3.5. Нанотранзисторы на основе углеродных нанотрубок. Инверторы

Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для замещения активных элементов современной полупроводниковой электроники [34, 35]. В ряде работ приведены результаты по созданию на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) макетов транзисторов [36, 37] и логических элементов [38, 39], работающих при комнатных температурах.

В этом параграфе описываются методики получения пучков однослойных углеродных нанотрубок с полупроводниковой проводимостью. Показывается возможность модулирования их проводимости в поперечном электрическом поле. Описывается создание макетов нанотранзисторов и инверторов с пучками углеродных нанотрубок и их статические характеристики.



3.5.1. Метод приготовления проводников на основе пучка углеродных нанотрубок

Рассмотрим результаты исследования электрических свойств пучков из однослойных углеродных нанотрубок, расположенных между золотыми подводящими электродами. Тестовая структура для измерения электрических свойств была реализована в виде золотых электродов толщиной 10 нм, нанесенных на термически выращенный на кремнии слой SiO_2 толщиной 200 нм. Для увеличения адгезии золота к оксиду нанесен буферный слой ванадия толщиной 10 нм. Рисунок золотых контактов был сформирован методом оптической литографии с минимальной шириной линии 1500 нм.

Для приготовления раствора, содержащего относительно небольшие пучки углеродных нанотрубок, исходный образец помещался в изопропиловый спирт и подвергался ультразвуковой обработке на частоте 35 кГц в течение нескольких часов до образования коллоидальной взвеси. Было замечено, что нанотрубки начинают скапливаться в более крупные конгломераты сразу же по окончании ультразвуковой обработки. Подобное поведение нанотрубок определяется большим влиянием ван-дер-ваальсовых сил, стремящихся минимизировать поверхностную энергию нанотрубок за счет их слипания. В течение нескольких минут после окончания ультразвуковой обработки можно было наблюдать скопления конгломератов диаметром до нескольких миллиметров во взвеси углеродных нанотрубок в спирте. Чтобы исключить возможность образования крупных скоплений и увеличения числа нанотрубок в пучке, время между прекращением ультразвуковой обработки и нанесением раствора на подложку с электродами было минимизировано до нескольких секунд. Высушивание образца проходило при комнатной температуре в атмосфере, насыщенной парами изопропилового спирта, в течение нескольких минут. Это время является достаточным для равномерного высаживания углеродных нанотрубок на подложку, но недостаточно для полного испарения спирта, который далее удалялся с помощью воздушной пушки вместе с фрагментами аморфного углерода и растворенными частицами катализатора. При этом удаляется и часть углеродных нанотрубок, слабо закрепленных на поверхности подложки. Для удаления органических веществ и воды, привнесенных на поверхность подложки из атмосферы, со стенок оборудования и спирта весь образец подвергался быстрому термическому отжигу ($\sim 400^\circ\text{C}$) в течение одной секунды.

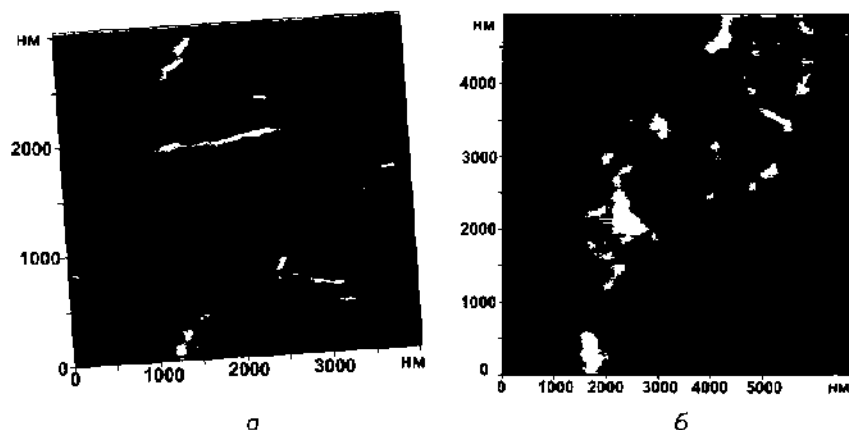


Рис. 3.20. Изображение рельефа отдельных пучков (а) и сеток (б) углеродных ОСУНТ

Для контроля количества и размера пучков, высаженных на подложку, проводилась АСМ [40]. Как правило, на поверхности присутствуют наноструктуры высотой от 1 до 10 нм (рис. 3.20) и длиной до 3 мкм, что может свидетельствовать о присутствии как однослойных нанотрубок, так и пучков с небольшим содержанием нанотрубок (несколько десятков).

Также были обнаружены разветвленные нанообразования, которые можно рассматривать как сетки из нанотрубок (рис. 3.20б), успевшие сформироваться в процессе медленного высыхания раствора в насыщенной атмосфере.

Теоретические оценки предсказывают электрическую стабильность ОСУНТ к пропусканию больших плотностей токов (до 10^9 А/см² [41]), обусловленную отсутствием электромиграции вдоль стенок нанотрубок. Однако при исследовании системы «нанотрубка на электродах» наблюдается формирование между ними туннельного контакта [42]. На рис. 3.21 представлено АСМ-изображение участка золотых электродов с лежащей на них углеродной нанотрубкой после прохождения тока величиной 3 мкА. Можно видеть разрушение одного из электродов в области контакта, связанное с высокой электромиграцией атомов золота при термическом разогреве. Топографическая картина показывает сохранение структурной целостности нанотрубки в области между контактами.

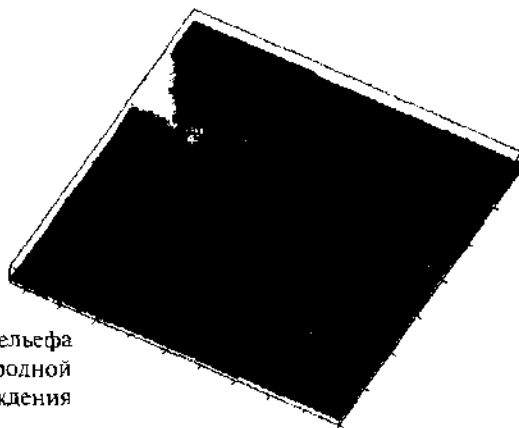


Рис. 3.21. Изображение рельефа золотых электродов с углеродной нанотрубкой после прохождения тока 3 мкА

В экспериментах по измерению электрических свойств углеродных нанотрубок была использована электрическая схема туннельной спектроскопии блока управления микроскопа Solver-P47 (НТ-МДТ). Данная схема позволяет подавать напряжение от -10 до 10 В с шагом $0,3$ мВ, ограничивая при этом модуль протекающего тока до 50 нА. Было измерено статистически большое число зависимостей протекающего тока от напряжения, подаваемого на тестовую структуру. Вид большинства ВАХ является принципиально нелинейным, что может быть обусловлено наличием туннельного контакта «нанотрубка-золотой электрод». Разнообразие полученного набора зависимостей как по пороговому напряжению (от $0,3$ до 5 В), так и дифференциальной проводимости в нелинейной области (от 10^{-7} до 10^{-5} См) может быть связано с присутствием нанотрубок различного типа проводимости в исследуемых пучках.

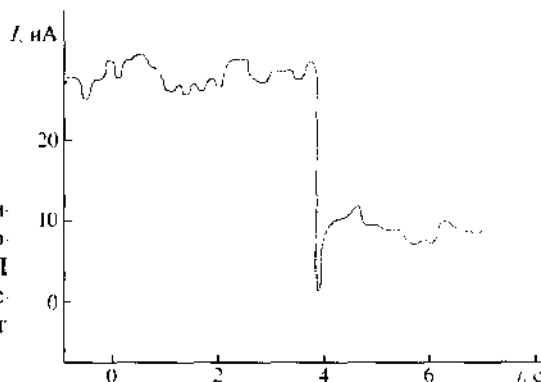
Для определения типа проводимости нанотрубок в пучках подложка из кремния была использована в качестве управляющего электрода (затвора): перед термическим окислением поверхность кремния легировалась бором до концентрации 10^{20} см $^{-3}$. При приложении управляющего потенциала на подложку от образца к образцу наблюдалось различное поведение проводимостей пучков нанотрубок. Часть образцов не испытывала изменения проводимости вплоть до управляющих потенциалов $V_g = \pm 10$ В, определяя доминирующий металлический тип проводимости в пучках. Известно, что доля нанотрубок металлического типа составляет приблизительно треть от общего числа

нанотрубок [43]. В исследуемых пучках, судя по поперечным размерам, количество нанотрубок может достигать до нескольких десятков, и заметная доля из них может быть металлического типа. Однако большая часть опытов показала возможность модулирования проводимости канала пучка на несколько порядков, что свидетельствует о полупроводниковом характере их проводимости. Объяснение данного поведения проводимости может быть дано на основе сделанного в [44] предположения о преимущественном протекании носителей заряда вдоль нанотрубок, находящихся на поверхности пучка и непосредственно формирующих туннельный контакт с золотыми электродами. Справедливость данного утверждения доказана в ряде работ по исследованию электронной структуры пучков нанотрубок в сканирующих туннельных микроскопах [45, 46]. В этих работах показана возможность наблюдения атомарной структуры отдельных нанотрубок разной проводимости (хиральности) на поверхности пучка, которая свидетельствует в пользу слабой делокализации электронной плотности по всей поверхности пучка.

Рассмотрим метод, позволяющий избирательно удалять нанотрубки металлического типа. Метод основан на возможности термического окисления нанотрубок в атмосферных условиях при нагреве выше 600°C и был использован для разрыва внешних оболочек многослойных углеродных нанотрубок [47] и устранения из токового канала металлических ОСУНТ при протекании в них больших токов [48]. Однако применение больших токов в данной работе ограничивалось стабильностью контакта «нанотрубка-золото», которая возникала при протекании токов выше 100 нА. В [48] показано, что основную роль в окислении нанотрубок играет не самонагрев при протекании больших плотностей тока, а индуцированное током формирование дефектов в нанотрубках. Разрыв связей С-С в области с дефектом требует гораздо меньшей внешней энергии, а следовательно, и меньших плотностей токов при окислении.

Электрический разрыв металлических нанотрубок в пучках проводился в режиме подачи периодических импульсных сигналов напряжения на электроды амплитудой до 10 В. При этом протекающий ток ограничивался до 50 нА системой, использованной при измерении проводимости. В зависимости от вклада металлических трубок в общую проводимость варьировались длительность импульса (от 0,001 до 10 мс) и число импульсов в сигнале (от 1 до 1000). На рис. 3.22

Рис. 3.22. Временная зависимость тока, протекающего через пучок ОСУНТ при разрыве металлической нанотрубки в момент времени $t = 4$ с



приведена временная зависимость тока, протекающего через пучок ОСУНТ при постоянном смещении между электродами 0,3 В. В момент времени $t = 4$ с был подан сигнал, состоящий из 100 импульсов суммарной длительностью 20 мс. В результате разрушения канала проводимости по металлическим нанотрубкам ток уменьшился с 30 до 10 нА, что соответствует уменьшению проводимости на 0,03 мксм. Данная величина коррелирует с экспериментально измеренными величинами порядка 1 МОм туннельного сопротивления между одиночной металлической ОСУНТ, лежащей на металлических электродах [37].

Таким образом, найден метод, позволяющий иметь в канале проводимости в основном только трубки полупроводниковой проводимости.

3.5.2. Репозиционирование и модифицирование углеродных нанотрубок на подложках

Научные результаты, полученные за последние годы в разных странах по исследованию закономерностей прохождения тока в квазиодномерных структурах (так называемых квантовых проводах), свидетельствуют о том, что квантовые явления могут вполне уверенно наблюдаться при комнатных температурах и развитые теоретические модели в основном соответствуют наблюдаемым экспериментальным данным. По существу, подготовлена научная база для создания действующих макетов элементов и приборов наноэлектроники.

Элементная база наноэлектроники на основе углеродных нанотрубок представляется как соединение системы электродов между собой с помощью углеродных нанотрубок. Если между двумя планарны-

ми электродами размещается прямолинейная углеродная трубка, то можно ожидать создание нанорезистора, если трубка обладает металлической проводимостью, или нелинейного нанорезистора-нановаристора, если трубка обладает полупроводниковыми свойствами. На высоких частотах такой нановаристор проявляет типичные свойства СВЧ-диода. Резкий изгиб трубки с одного конца приводит к созданию классического диода, когда проводимость при одном направлении тока существенно больше, чем при обратном. Проводимостью одностенных полупроводниковых нанотрубок можно управлять с помощью внешнего электрического поля, создаваемого третьим электродом. Такая трехэлектродная система будет проявлять свойства нанотранзистора. Таким образом, для создания элементной базы нанoeлектроники необходимо научиться перемещать нанотрубки на подложках и размещать их в заданных областях между электродами.

Для создания нанотранзисторов с углеродными нанотрубками необходимо владение технологией осаждения и перемещения нанотрубок по поверхности подложки к заданной паре электродов и умение создать электрический контакт между электродами и нанотрубкой. Важно также овладеть технологией разрезания нанотрубок, их выпрямления и изгиба. По-видимому, одними из первых эти технологические приемы освоили специалисты компании IBM, которые в 1998 году продемонстрировали нанотранзистор с золотыми электродами и углеродной нанотрубкой [36]. Принцип работы такого транзистора напоминает работу классического триода, когда баллистический поток электронов управляется сеткой. При этом проводимость в нанотранзисторе может изменяться на 5 порядков при начальных токах в десятки наноампер. При низких температурах такое устройство работает как одноэлектронный транзистор.

Нами исследовались нанотрубки, получаемые из углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР) [49]. В качестве подложек выбирались стандартные кремниевые пластинки, на которых находилась аморфная пленка титана толщиной 10 нм, и подложки из полупроводникового арсенида галлия. УСВР на подложку высаживалась из сильно разбавленной водной взвеси, далее после высушивания проводилось топографирование поверхности образцов. Трубки имеют, как правило, высоту на подложке не более 4 нм. Ширина трубок превышает высоту в несколько раз. Это связано с тем, что радиус зонда во много раз превышает радиусы нанотрубок. В связи с этим углеродные нанотрубки

являются, на наш взгляд, удобным модельным нанообъектом для установления геометрии острия зонда по методу «слепой реконструкции» на основе непосредственно полученных результатов измерений [50].

Перемещение нанотрубок по поверхности подложек, как следующая стадия создания элементной базы нанoeлектроники, осуществлялось в контактной моде. На рис. 3.23–3.25 показаны последовательные стадии перемещения одного из фрагментов нанотрубки. При этом нужно отметить достаточно высокую прочность углеродных нанотрубок при многократном их перемещении по поверхности подложек. На величину усилия перемещения существенно влияет адгезия нанотрубок к поверхности подложки. Для увеличения «подвижности» нанотрубок по поверхности подложки приходится повышать их температуру до 100 °С.

Такая процедура необходима и для возможного испарения адсорбированного растворителя из полости трубок. В целом пока удается только сформулировать условия для микромеханического перемещения углеродных нанотрубок по поверхности подложек из конкретных материалов.

Поверхность трубок является, как правило, регулярной, и эффект шероховатости их поверхности можно не учитывать. Однако при

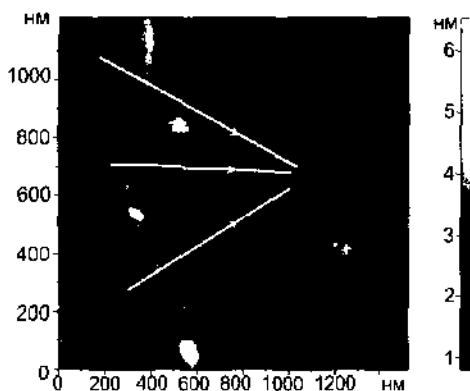


Рис. 3.23. Схема перемещения конца одной из нанотрубок в три захода зонда. Траектории движения зонда показаны стрелками

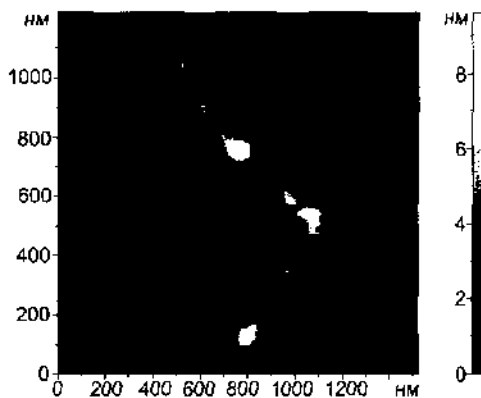


Рис. 3.24. Результат перемещения фрагмента нанотрубки

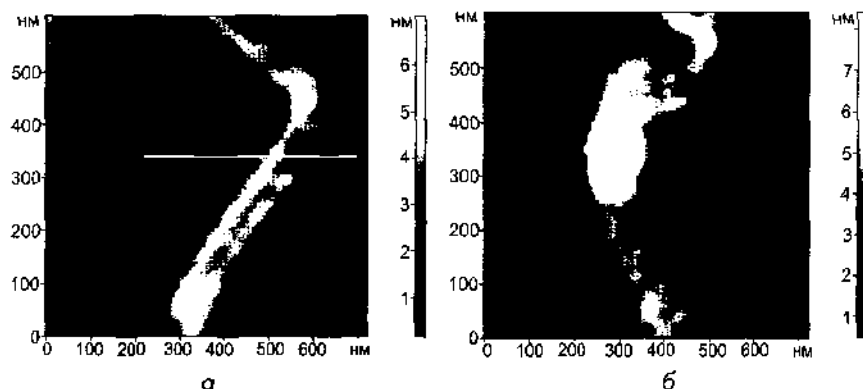


Рис. 3.25. Фрагмент связи углеродных нанотрубок после первого (а) и второго (б) силового воздействия

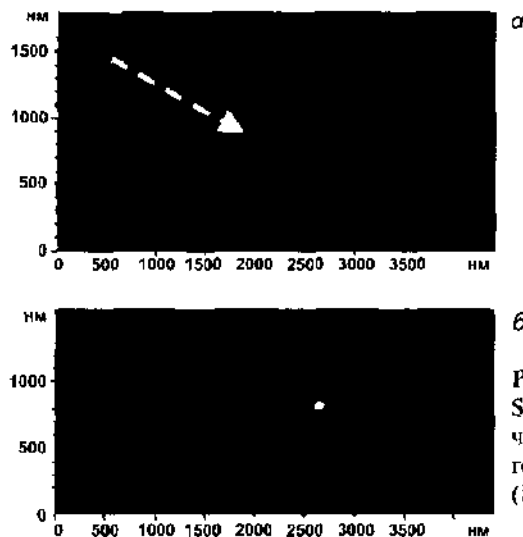


Рис. 3.26. Вид нано-трубки на SiO_2 до (а) и после (б) механической модификации треугольным зондовым датчиком ($F_{\text{res}} = 343$ кГц, $k = 17$ Н/м)

создании элементов наноэлектроники возникают другие проблемы, а именно заметное контактное сопротивление между нанотрубками и шероховатой поверхностью электродов.

Для повышения проводимости углеродные нанотрубки легировались платиной, платиной-палладием, никелем путем пропускания через материал нанотрубок газообразных соединений металлов платиновой

группы. В качестве матричного кристалла применялись окисленные кремниевые пластины с золотыми электродными дорожками.

Однако в ряде случаев энергия связи атомов углерода с поверхностью подложки может превышать энергию связи в самой структуре, и при попытке перемещения нанотрубки может быть порвана. На рис. 3.24, *а* показан фрагмент углеродной нанотрубки, расположенной на поверхности SiO_2 . Попытка проведения силового перемещения нанотрубки привела к разрыву связей С-С, в результате чего произошло разрезание нанотрубки на две части (рис. 3.26, *б*).

Заметим, что силы связи нанотрубки с подложкой воспрепятствовали ее перемещению вдоль направления вектора движения зонда. Отклонение от первоначального положения произошло только в непосредственной близости от места разрыва на расстоянии не более 50 нм. Данный эффект может быть полезен при создании элементной базы нанoeлектроники с регулируемым числом проводящих каналов.

На АСМ-изображении (рис. 3.27, *а*) показаны лежащие параллельно на золотых электродах две многослойные нанотрубки. Верхняя нанотрубка длиннее и продолжается за область сканирования, тогда как правый конец нижней лежит на золотом электроде. В процессе микромеханического перемещения в контактном методе сканирования верхняя нанотрубка испытала деформацию, но при определенном натяжении, превышающем предел прочности на разрыв, произошло разрушение С-С связей в области контакта нанотрубки и зонда (рис. 3.27, *б*). Экспериментальные оценки прочности на разрыв

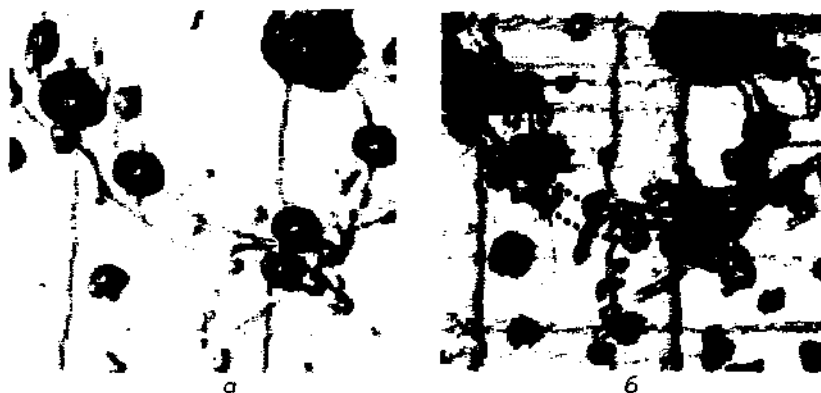


Рис. 3.27. Вид нанотрубок на золотых электродах до (*а*) и после (*б*) микромеханической планарной модификации

МСНТ показывают, что давление, оказываемое в этот момент на нанотрубку со стороны зонда, должно превышать 10–60 ГПа.

Однако нижней нанотрубке оказалось энергетически выгоднее разорвать связь с подложкой и переместиться по направлению движения зонда. Следует отметить присутствие на поверхности крупных (до нескольких сотен нанометров в диаметре) объектов, являющихся скоплениями аморфного углерода и частиц катализатора. Их связь с нанотрубками объясняет практически неизменное положение нанотрубок после модификации в диапазоне выше 500 нм от места разрыва. Увеличение латеральных размеров всех объектов на рис. 3.25, б связано с неминуемым разрушением кремниевого зонда в данном процессе.

3.5.3. Исследование характеристик макетов нанотранзистора и инвертора на основе углеродных нанотрубок

Как было отмечено выше, с помощью контролируемого разрушения металлических каналов проводимости в пучках нанотрубок можно добиться участия в проводимости только нанотрубок полупроводникового типа. Проводимость полупроводниковых нанотрубок может модулироваться внешним поперечным электрическим полем, что было показано в ряде теоретических [51, 52] и экспериментальных работ [36–39].

На рис. 3.28 приведено изображение рельефа макета транзистора на основе пучка углеродных нанотрубок и семейство его выходных характеристик. Можно видеть, что при управляющем потенциале $V_3 = 0$ В пучок нанотрубок имеет линейный закон в зависимости тока от напряжения с сопротивлением $R(V_3 = 0) = 5,6$ МОм. При приложении отрицательного смещения на затвор проводимость начинает увеличиваться вплоть до $V_3 = 5$ В. При этом сопротивление участка оказывается равным 1,6 МОм, что соответствует результатам измерения проводимости пучков нанотрубок с преобладающим металлическим типом проводимости. Дальнейшее увеличение поля не приводит к существенному изменению сопротивления. При приложении положительного смещения на затвор наблюдается увеличение сопротивления и нелинейности характеристики с формированием области порогового напряжения, ниже которого канал практически выключается. Данное поведение соответствует полупроводниковому каналу с проводимостью p -типа [53, 54].

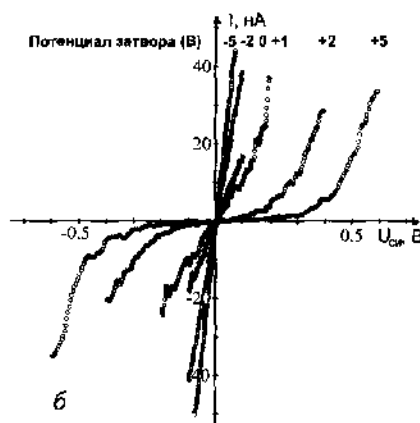


Рис. 3.28. Изображение макета транзистора на лучке ОСУНТ (а) и вид его ВАХ (б)

Оценить усилительные свойства полученного устройства можно, измерив падение напряжения между электродами при изменении потенциала на затворе для постоянной величины тока. Так, изменяя потенциал на затворе V_z от +1 В до +2 В при токе 27,5 нА (рис. 3.28, б), получим максимальное падение напряжения на электродах $V_{си} \approx 0,2$ мВ, что соответствует коэффициенту усиления 0,2. Данная величина коэффициента усиления объясняется большой толщиной SiO_2 (200 нм) и шириной канала проводимости (расстояние между стоком и истоком), равной для структуры на рисунке 3.28, а 2,5 мкм. Масштабирование данных величин позволит повысить коэффициент усиления до 1 и более.

На рис. 3.29 показана характеристика полученного элемента, на которой приведена зависимость тока от управляющего напряжения V_z , при постоянном смещении между электродами $V_{си} = 50$ мВ. Из зависимости следует, что проводимость пучка полупроводниковых углеродных нанотрубок может в значительной мере модулироваться поперечным электрическим полем.

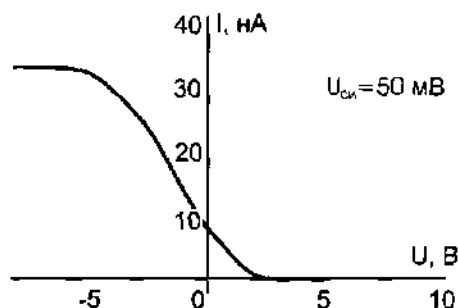


Рис. 3.29. Проходная характеристика макета транзистора, изображенного на рис. 3.28, а

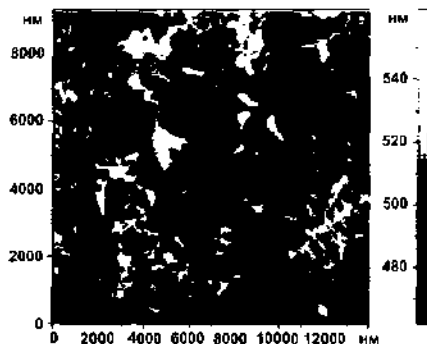


Рис. 3.30. Изображение сеток из пучков углеродных нанотрубок на золотых электродах



Рис. 3.31. Внешний вид макета транзистора на основе сетки из пучков углеродных нанотрубок. Активная область закрыта каплей полимера. Контактные площадки транзистора соединены с четырехзондовой головкой

Создание элементов нанoeлектроники на основе единичного пучка весьма трудоемко. Была высказана идея использовать сетки из пучков углеродных нанотрубок [55]. На рис. 3.30 изображена сетка из пучков углеродных нанотрубок на золотых электродах.

Далее, проводя технологические операции, аналогичные работе с

единичным пучком углеродных нанотрубок, можно создавать макеты нанoelementов. На рис. 3.31 изображен внешний вид макета транзистора на основе сетки из пучков углеродных нанотрубок. Активная область закрыта каплей полимера. Контактные площадки транзистора соединены с четырехзондовой головкой.

На рис. 3.32 изображен внешний вид кристалла с нанотранзистором. Видны четыре контактных площадки. Активная область транзистора закрыта полимером. Если последовательно с токовым каналом такого транзистора включить внешний резистор, то полу-

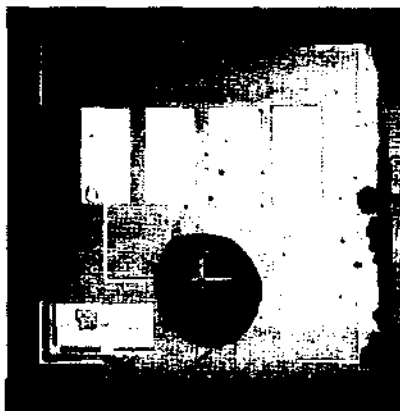


Рис. 3.32. Внешний вид кристалла с нанотранзистором. Видны четыре контактных площадки. Активная область транзистора закрыта полимером

Рис. 3.33. Нагрузочная характеристика транзистора на пучке ОСНТ и внешнего резистора $R_H = 410 \text{ Мом}$ (а). Схема ключа с линейной нагрузкой на основе транзистора p -типа (б).

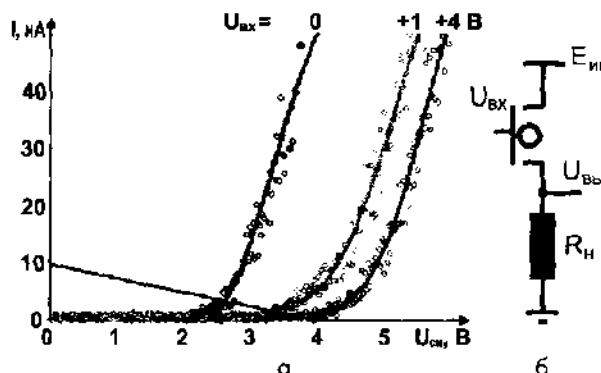
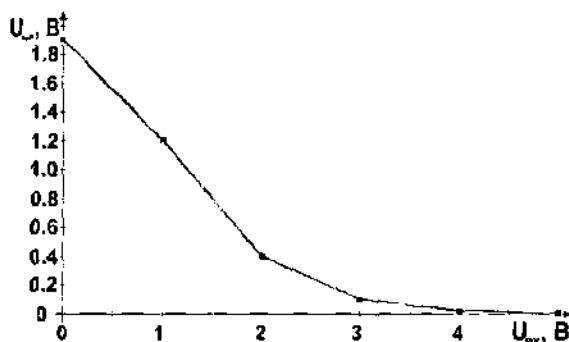


Рис. 3.34. Передаточная характеристика ключа на основе пучка ОСНТ с линейной нагрузкой



чается инвертор – логический ключ, управляемый через затвор (рис. 3.33, 3.34).

Возможно создание инверторов на основе нелинейной нагрузки путем включения последовательно двух транзисторов на углеродных нанотрубках [56].

Таким образом, предложена многостадийная процедура приготовления пучков нанотрубок и высаживания их на золотые электроды, изменение их начальной проводимости за счет токового выжигания металлических каналов. На основе описанных выше методик был создан макет полевого транзистора, исследованы его основные статические электрические характеристики. Получались также нелинейные резисторы-нановаристоры, проводимостью которых можно было управлять в определенных пределах. В целом принципиальная возможность создания функциональных элементов наноэлектроники на базе пучков однослойных углеродных нанотрубок. Интересно, что к использованию сетки из пучков углеродных нанотрубок для создания макетов

нанoeлектроники практически одновременно пришли и зарубежные ученые [57].

Макеты с пучками углеродных нанотрубок, расположенных на электродах, могут являться датчиками сорбции различных газов с наноразмерными активными областями.

3.6. Углеродная наноэлектроника

Для создания радиационнотойкой и термостойкой элементной базы наноэлектроники одними из перспективных материалов являются алмазоподобные структуры. Однако технология создания элементной базы электроники на алмазоподобных структурах далека от завершения.

Открытие углеродных нанотрубок и супрамолекулярных материалов на их основе дает новый импульс в создании специализированной электроники. Как известно, графит используется для замедления и отражения нейтронов в ядерных реакторах (имеет одно из минимальных сечений поглощения тепловых нейтронов 0,0035 барн, против кремния — основного материала микроэлектроники, у которого сечение поглощения равно 0,171 барн, что в 49 раз больше, (см. табл. 3.1). Его кристаллические формы, в частности алмаз, менее подвержены разбуханию в сверхмощных радиационных потоках. Поскольку прочность углеродных нанотрубок приближается к алмазной, то с применением углеродных нанотрубок возможно продвижение в создании специальной элементной базы электроники целиком на углеродной основе.

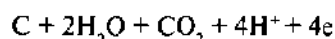
Углеродные нанотрубки в зависимости от структуры поверхности (хиральности) могут проявлять полупроводниковые свойства, когда ток в канале проводимости управляется поперечным электрическим полем, а это — основа для создания аналогов полевых транзисторов. Углеродные трубки могут проявлять и металлическую проводимость (являться полуметаллами) и тем самым исполнять роль подводящих электродов. Если использовать алмазные или алмазоподобные подложки, то можно создать элементную базу электроники целиком на углеродной основе. Учитывая, что углеродные нанотрубки могут быть датчиками температуры, изменения геометрических размеров тел, сорбции газообразных соединений, в частности водорода, то в перспективе просматриваются интегральные сенсоры названных величин микрометровых размеров.

Таблица 3.1

Элемент	Сечение поглощения тепловых нейтронов, барн	Характерный поперечный размер проводящих дорожек, мкм	Характерный поперечный размер активных элементов, мкм	Ориентировочные рабочие интервалы температур, С°
C	0,0035	0,0014	0,0014	-150 ... +400*
Si	0,171		0,1-1,0	-60 ... +125
Ga	1,68		0,1-1,0	до 250
As	4,5		0,1-1,0	
Au	98,85	0,1-1,0		
Al	0,231	0,1-1,0		

* Микросхемы, изготовленные полностью из углеродных наноматериалов.

Одним из методов получения топографического рисунка на поверхности образца в нанометровой области является локальное анодное окисление. В [58] проводилось окисление графита методом ЛАО с использованием зонда СТМ. Известно, что СТМ позволяет визуализировать поверхность только проводящих покрытий, это ограничивает его возможности в технологии, когда необходимо контролировать поверхность как проводящего, так и изолирующего покрытия. Исследовать поверхность проводящего и непроводящего покрытия возможно с использованием АСМ. АСМ также позволяет проводить ЛАО. Анодное окисление углеродных пленок выгодно отличается от окисления металлических пленок тем, что в результате образуются летучие соединения, например:



Анодирование углеродных дорожек (рис. 3.35), нанесенных на диэлектрик SiO_2 , проводилось в АСМ Solver P-47Н. Анализировалась зависимость ширины и толщины дорожек, получаемых окислением, от напряжения и относительной влажности аналогично работе [59].

Анодное окисление проводилось зондовым датчиком с кремниевым треугольным кантилевером и Pt покрытием в контактном методе сканирования на АСМ, размещенном в среде с контролируемой относительной влажностью.

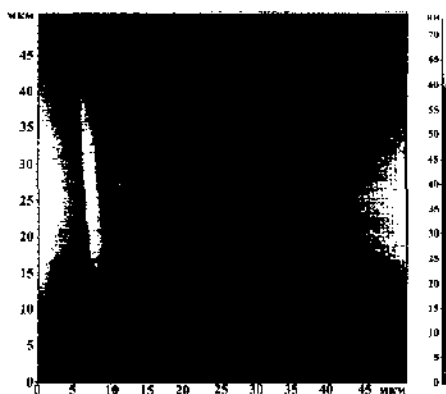


Рис. 3.35. Изображение рельефа углеродных дорожек

На зонд подавался двуполярный ступенчатый сигнал, амплитуда напряжения которого изменялась от 3 до 10 В. Относительная влажность измерялась термогигрометром Wendox с точностью до 1% и устанавливалась от 25 и до 65 %.

Полученные результаты показывают, что при относительной влажности 65% анодирование углеродных дорожек начинается при разности потенциалов 3,5 В (рис. 3.36а). Последующее повышение напряжения приводит к уширению дорожек.

При относительной влажности 25 % окисление начинается при напряжении 5,5 В (рис. 3.36, б). Последующее повышение напряжения также приводит к уширению дорожек. Вне зависимости от влажности, разность потенциала между зондом и образцом, равная 10 В, приводит к «бурной» реакции окисления углерода и десорбции части углеродной дорожки. Особое внимание уделялось получению заданного рисунка с минимальной высотой и шириной.

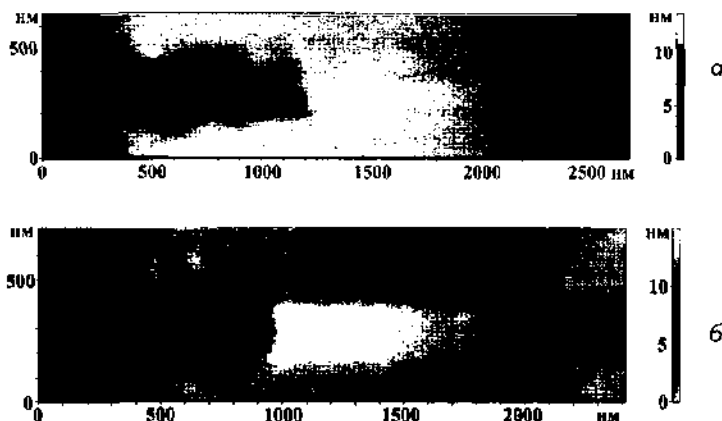


Рис. 3.36. Изображение рельефа углеродных дорожек после анодирования



Анализируя данные по анодированию углеродных дорожек, необходимо отметить, что в условиях повышенной влажности и высоких напряжений происходит изменение таких характеристик зонда, как собственная частота и радиус закругления острия зонда. Учитывая данный фактор и статистическую погрешность при измерениях, общая погрешность измерений составляет около 20%.

Актуальным является исследование возможности формирования интегральных структур на основе углеродных элементов наноэлектроники.

Далее представлена технология формирования устройства на основе УНТ полевого транзистора и квазиодномерного углеродного сужения. Процесс представляет собой трехстадийный технологический маршрут. На первом этапе методами стандартной микролитографии на кремниевой подложке изготавливается тестовая структура, состоящая из углеродных дорожек. Дорожки формируются магнетронным методом на 200 нм пленке SiO_2 , термически выращенной на высоколегированном слое кремния. При этом образуется высокоомная алмазоподобная пленка с предельным сопротивлением $\cong 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Для улучшения проводимости применяется вакуумный отжиг структуры при температуре 750°C в течение 30 минут. Увеличение проводимости на 6 порядков оказывается достаточным для работы транзистора на основе УНТ.

Однослойные УНТ, предварительно «озвученные» в растворе изопропилового спирта, наносились на тестовую структуру и высушивались в атмосфере, насыщенной парами изопропилового спирта. При этом между углеродными дорожками формируется проводящий канал из пучков однослойных УНТ. В зависимости от соотношения доли металлических и полупроводниковых УНТ в пучке полученный элемент может показывать больший или меньший отклик на приложение напряжения к управляющему высоколегированному слою кремния. Полученный транзистор проявляет свойства p -типа: при приложении положительного потенциала к затвору проводимость уменьшается, при приложении отрицательного — увеличивается.

Дальнейшие операции формирования схемы проводились в сканирующем зондовом микроскопе с контролируемой атмосферой. Для формирования квазиодномерного микросужения в углеродной пленке были использованы промышленные кремниевые зондовые датчики АСМ с платиновым покрытием. Треугольный кантилевер зондового датчика с резонансной частотой 500 кГц и жесткостью 50 Н/м обеспечивал стабильность рисунка при проведении операций литографии.

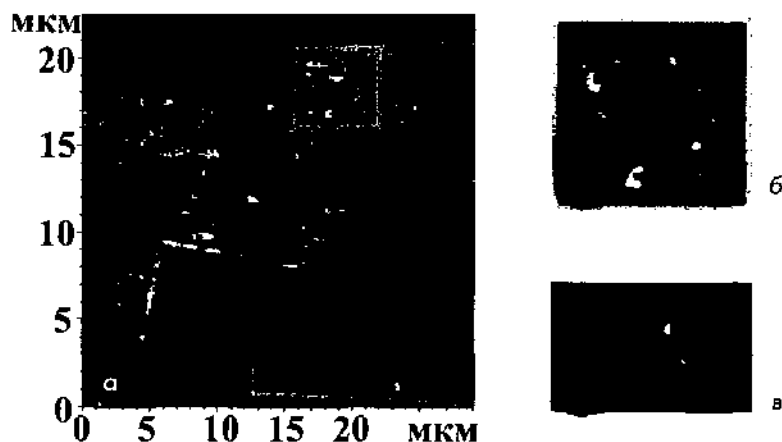


Рис. 3.37. Интегральная схема (а) из последовательно соединенных транзистора на основе пучка нанотрубок (б) и квазиодномерного микросужения (в)

Предварительно поверхность кристалла сканировалась полуконтактным методом во избежание разрушения сформированной сетки нанотрубок на контактах (рис. 3.37 б), связь с которыми осуществляется только за счет сил ван-дер-ваальсового притяжения.

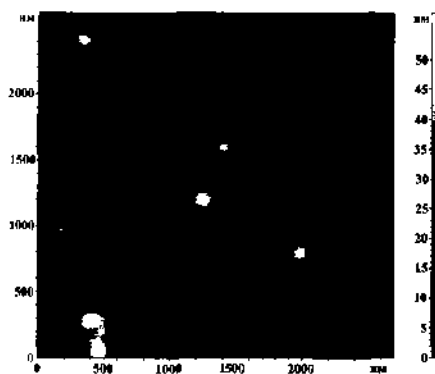


Рис. 3.38. Изображение рельефа квазиодномерного микросужения на основе графитизированной углеродной пленки

Проведение процедуры локального анодного окисления предварительно выбранного участка углеродной дорожки осуществлялось в контактном режиме сканирования АСМ. При последующем сканировании было обнаружено отсутствие части углеродных дорожек, подвергшейся локальному анодному окислению, что свидетельствует об испарении продуктов реакции. Сформированный таким образом углеродный мостик (рис. 3.37, в) может проявлять свойства квазиодномерного микроконтакта.

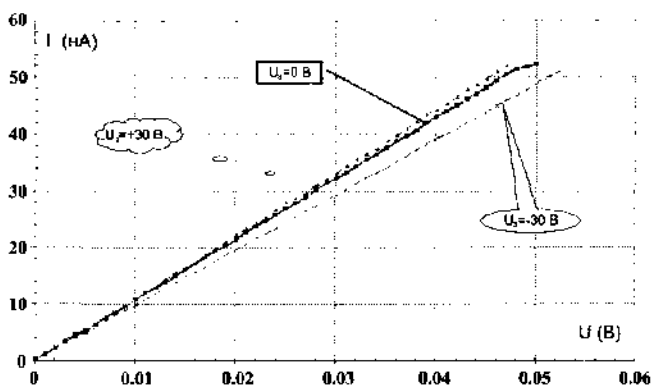


Рис. 3.39. ВАХ квазиодномерного микросужения, изображенного на рис. 3.38

Таким образом, была сформирована схема (рис. 3.37, а), состоящая из последовательно соединенных транзистора на основе пучков углеродных нанотрубок и квазиодномерного углеродного микросужения. Проводимость этого микросужения может управляться поперечным электрическим полем, и в принципе отпадает необходимость в использовании углеродных нанотрубок для этих же целей. На рис. 3.38 изображено квазиодномерное микросужение, сформированное из углеродной пленки по описанной выше технологии, модуляция проводимости которой осуществлялась с кремниевой подложки из-под слоя окисла толщиной 200 нм.

На рис. 3.39 изображены ВАХ этого микросужения. Можно видеть, что наблюдается эффект управления проводимостью канала в поперечном электрическом поле. Приложенные напряжения управления достаточно велики (толстый окисел кремния), а эффект модуляции проводимости незначителен, однако и приложенные напряжения к токовому каналу весьма малы.

Совершенствуя технологию создания квазиодномерных углеродных микросужений, как и в случае металлических квазиодномерных микропроводников, можно добиться существенного улучшения транзисторных свойств элементов. В связи с этим актуальным является применение пленок пирографита микроскопических размеров и толщиной в один или несколько атомных слоев [60], из которых можно «вырезать» зондовыми методами в одном технологическом цикле элементы наноэлектроники.

3.7. Локальное анодное окисление пиролитического графита

Наряду с углеродными пленками нанометровой толщины углерод в форме графеновых листов (пирографит) атомарной толщины является перспективным материалом для создания элементной базы наноэлектроники. В качестве основного метода модификации поверхности была предложена методика ЛАО.

Процесс ЛАО определяется количеством абсорбированной на поверхности воды (квазижидкости), свойствами кантилеверов, качеством поверхности анодируемых материалов и электростатическим взаимодействием между проводящим зондом и образцом в зависимости от толщины адсорбированной на поверхности воды [58, 60]. Анодное окисление углеродных пленок выгодно отличается от окисления других видов материала тем, что в результате образуются летучие соединения — углекислый газ и водород.

Исследовался процесс ЛАО пирографита в АСМ и определялись зависимости параметров образуемых структур в условиях контролируемой относительной влажности. Анодирование проводилось кремниевым треугольным кантилевером с платиновым покрытием в контактном режиме на АСМ Solver Pro, размещенном в среде с контролируемой относительной влажностью. На кантилевер подавался двухполярный ступенчатый сигнал, амплитуда напряжения которого изменялась от 3 до 10 В. Собственная частота колебаний этих кантилеверов составляла около 10 – 50 кГц. Период однополярного ступенчатого сигнала – 0,01 мс, количество сигналов – 100. Относительная влажность измерялась термогигрометром Wendox с точностью 1% и устанавливалась от 15 и до 60%.

Производилось сканирование участка графита, после которого выполнялось анодное окисление в заданных условиях на этом участке. Определялась зависимость параметров (высоты или глубины Δh и ширины Δd) образуемых структур в условиях контролируемой относительной влажности. После этого сканирование проводилось в другой области пленки, и эксперимент повторялся при других условиях.

Необходимо отметить, что в условиях повышенной влажности и при высоких напряжениях происходит изменение таких характеристик кантилевера, как собственная частота и радиус закругления острия зонда.

Полученные результаты показывают, что при относительной влажности 65% анодирование пирографита начинается при разности потенциалов 3,5 В (рис. 3.40).

В местах окисления наблюдаются структуры в виде «ямок» или «канавок», если проводилась линия. Последующее повышение напряжения приводит к значительному увеличению Δh и Δd получаемых фигур окисления. При относительной влажности 15% окисление начинается при напряжении 5,5 В (рис. 3.41).

Повышение напряжения при окислении приводит к незначительному увеличению Δh и Δd дорожек. Однако фигуры окисления представляют собой не «канавки», а «бугорки». Только в начале процесса окисления просматриваются небольшие «ямки» (рис. 3.42).

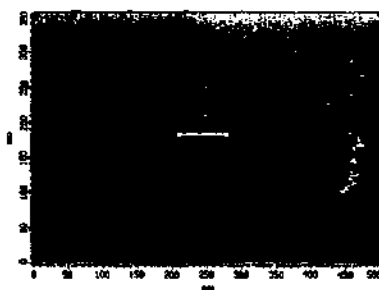
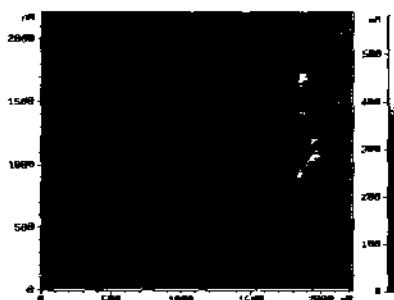


Рис. 3.40. Анодирование пирографита при относительной влажности 65% и подаваемом на зонд напряжении 3,5 В

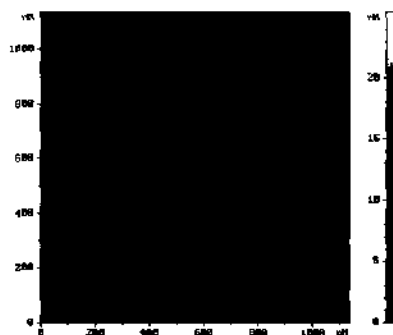


Рис. 3.41. Анодирование пирографита при относительной влажности 15% и подаваемом на зонд напряжении 5,5 В

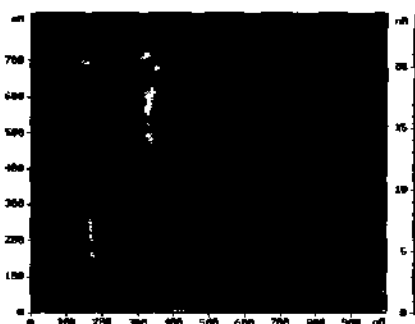


Рис. 3.42. Процесс окисления графита при низкой относительной влажности

Дальнейшие эксперименты проводились при изменяемой относительной влажности и постоянном напряжении, подаваемом на кантилевер. Определено, что при относительной влажности около 50% наблюдается переход от фигур окисления в виде «бугорков» к «канавкам». При низкой относительной влажности на поверхности пирографита находится недостаточное количество адсорбированной воды, а значит и количества ионов кислорода. Поэтому окисление поверхности по заданному топографическому рисунку возможно только в начале процесса анодирования. Дальнейший процесс представляет собой (по ходу окисления) механическую деформацию подложки силами электромагнитного поля («выламывание» слоев пирографита) и определяется только разностью потенциала между кантилевером и образцом [61].

Более детальное исследование «бугорков», получаемых окислением пирографита при низкой относительной влажности, проводилось в СТМ. В АСМ была подготовлена структура на поверхности графита, представляющая собой «сетку» из линий в виде «бугорков». При приближении к отдельной линии в виде «бугорка» происходит частичное, а затем и полное удаление последнего с образованием «канавки». Отсюда было сделано заключение, что линии в виде «бугорков» представляют собой конгломерат незакрепленных графеновых плоскостей, вырванных под действием электромагнитного поля зонда при окислении поверхности.

Таким образом, формирование локальных неоднородностей на поверхности пиролитического графита в значительной степени зависит от влажности атмосферы. С понижением влажности резко снижается воспроизводимость образования «ямок» и наблюдаются ярко выраженные «бугорки», которые, по всей видимости, являются результатом механической деформации силами электромагнитного поля. Этот процесс носит пороговый характер, начиная проявляться при $U \sim 3,5$ В и устойчиво наблюдается выше $U \sim 4,5$ В.

Размеры и форма получаемых модификаций определяются формой и размерами острия кантилевера, а также параметрами токового импульса, в том числе его длительностью. Модификация пирографита имеет террасную структуру, что, по всей видимости, связано с последовательным удалением атомных слоев и определяется специфичностью межатомных связей в пирографите.

Литература

1. Неволин В.К., Бессольцев В.А. Проводимость полимерных микропроводников // Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника. — 1989. — № 3. — С. 58–59.
2. Никишин В.И., Лускинович П.Н. Нанотехнология и нанозлектроника // Электронная промышленность. — 1991. — № 3. — С. 4–13.
3. Касумов А.Ю., Кислов Н.А., Кононенко О.В. и др. Новая концепция создания модельных элементов нанозлектроники // Микроэлектроника. — 1994. — Т. 23. — № 5. — С. 52–60.
4. Петрашов В.К. Квантовый электронный транспорт в металлических наноструктурах // Микроэлектроника. — 1994. — Т. 23 — № 5. — С. 3–16.
5. Неволин В.К. Вольтамперные характеристики квазиодномерных микропроводников // Письма в ЖТФ. — 1996. — Т. 22. — В. 21. — С. 57–60.
6. Лихарев К.К. О возможности создания аналоговых и цифровых интегральных схем на основе эффекта дискретного туннелирования // Микроэлектроника. — 1987. — Т. 16 — № 3. — С. 195–209.
7. Глазман Л.И., Лесович Г.Б., Хмельницкий Д.Е., и др. Безотражательный квантовый транспорт и фундаментальные ступени баллистического сопротивления в микросужениях // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — Т. 48. — В. 4. — С. 218–220.
8. Левинсон И.Б. Квантовая проводимость баллистического микроконтакта // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — Т. 48. — В. 5. — С. 273–275.
9. Федирко В.А., Вьюров В.В. Проводимость квантового канала с шероховатыми стенками // Микроэлектроника. — 1997. — Т. 26. — № 3. — С. 216–219.
10. Неволин В.К. Вольтамперные характеристики квазиодномерных контактов S-типа // Известия вузов. Электроника. — 1997. — № 5. — С. 37–41.
11. Саблников В.А., Ченский Е.В. Отрицательная динамическая проводимость квантовых баллистических каналов // ЖЭТФ. — 1996. — Т. 109. — В. 5. — С. 1671–1686.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1989. — 105 С.
13. Дремов В., Сухоруков Е., Шаловал С. Свойства квантовых СТМ контактов // Тезисы докладов российской конференции «Микроэлектроника-94». — Звенигород. — 1994. — С. 135–136.
14. Вакулин И.Н., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов. — М.: Сов. Радио, 1986. — 295 С.
15. Волков А.Б., Неволин В.К. Отрицательное дифференциальное сопротивление микромостиков // Письма в ЖТФ. — 1992. — Т. 18. — В. 5. — С. 1–3.
16. Волков А.Б. Электрофизические свойства микромостиков, формируемых туннельным зондом. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: НИИФП им. Ф.В. Лукина. — 1994. — 91 С.
17. Fedichkin L., V'yurkov V. Quantum ballistic channel as an ultrahigh frequency generator // Appl. Phys. Lett. — 1994. — Vol. 64. — No. 19. — P. 2535–2536.
18. Неволин В.К. СТМ для работы на воздухе // ПТЭ. — 1988. — № 5. — С. 248.
19. Адамчевский И. Электрическая проводимость халких диэлектриков. — Л.: Энергия, 1972. — 295 с.
20. Рамбиди Н.Г., Замалин В.Н. Молекулярная микроэлектроника: физические предпосылки и возможные пути развития // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. — № 8. — С. 5–30.
21. Matsumoto K., Ishii M., Segana K., et al. Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiO_2/Ti system // Appl. Phys. — Lett. — 1996. 68(1).
22. Snow E.S., Park D., Cempbell P. M. Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope. // Appl. Phys. — Lett. — 1996. — 69(2).

23. Held R., Heinzel T., Studerus P., et al. Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope // *Physics*. — 1998. — Vol. E. — No 2. — P. 748–752.
24. Cooper E.B., Manalis S.R., Fang H., Dai H., et al. Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 75. — No. 22. — P. 3566–3568.
25. Shiracashi J., Matsumoto K., Miura N., et al. Single-electron transistor with Nb/Nb oxide system fabricated by atomic force microscope nano-oxidation process // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1997. — Vol. 36. — P. L1257–L1260.
26. Адамов Ю.Ф., Корнеев Н.В., Мокеров В.Г., и др. Формирование и электрические свойства планарных 2D-наноразмерных структур // *Микросистемная техника*. 2000. — № 1. — С. 13–16.
27. Shevyakov V., Lemesheko S., Roschin V. Conductive SPM probes of base Ti or W refractory compounds // *Nanotechnology*. — No. 9. — 1998. — P. 352–355.
28. Abadal G., Perez-Murano F., Barniol N., et al. Field induced oxidation of silicon by SPM: study of the mechanism at negative sample voltage by STM, ESTM, and AFM // *Appl. Phys. A*. Vol. 66. — No. 7. — 1998. — P. 791–795.
29. Schmidt, R. Martel, R.L. Sandstrom, et al. Current-induced local oxidation of metal films: Mechanism and quantum-size effects // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — Vol. 73. — No. 15. — P. 2173–2175.
30. Bobrinetskii I.I., Nevolin V.K., Korneev N.V. Differential conductance of planar microcontacts formed by a conductive probe // *Phys. Low-Dim. Struct.* — 2001. Vol. 3/4. — P. 183–188.
31. Бобринецкий И.И., Корнеев Н.В., Невولين В.К. Особенности проводимости планарных металлических наносужений, *Известия вузов. Электроника*. — 2001. — № 3. — С. 17–22.
32. Бобринецкий И.И., Невولين В.К., Рошин В.М., Снисаренко Э.А. Формирование наноконтактов при локальном окислении титановых пленок. *Микросистемная техника*. — 2000. — № 11. — С. 42–45.
33. Remmel T., Ramprasad R. and Walls J. Leakage behavior and reliability assessment of tantalum oxide dielectric MIM capacitors. *International Reliability Physics Symposium, Dallas*. 2003.
34. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications // M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.) (Topics in applied physics) — Springer-Verlag: Berlin. — 2001, 448 p.
35. Nanotubes for electronics. / Ph.G Collins, Ph. Avouris. *Scientific American*. December. — 2000. — P. 62–69.
36. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. / S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker. — *Nature*. — Vol. 393. — 1998. — P. 49–51.
37. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. / R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, et al. *Appl. Phys. Lett.* — Vol. 73. — No. 17. — 1998. — P. 2447–2449.
38. Logic circuits with carbon nanotube transistors / A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, et al. *Science*. V. 249. 2001. P. 1317–1320.
39. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates / V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, et al. *Nano Lett.* — Vol. 1. — No. 9. — 2001. — P. 453–456.
40. Бобринецкий И.И., Невولين В.К. Микромеханика углеродных нанотрубок на подложках. — М: Микросистемная техника, 2002. — № 4. — С. 20–21.
41. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes / Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker // *Phys. Rev. Lett.* — Vol. 84. — No. 13. — 2000. — P. 2941–2944.
42. Transport through the interface between a semiconducting carbon nanotube and a metal electrode. T. Nakanishi, A. Bachtold, C. Dekker // *Cond. Matt. B*. — Vol. 66. — 2002. — P. 037703-1-037703-4.
43. Individual single-wall nanotubes as quantum wires. S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, et al. *Nature*. — Vol. 386. — No. 6624. — 1997. — P. 474–477.

44. Intertube coupling in ropes of single-wall carbon nanotubes. / H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, et al. *Phys. Rev. Lett.* – V. 85. – No. 24. – 2000. – P. 5186–5189.
45. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. / T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, et al. *J. Phys. Chem. B.* – Vol. 104. – No. 13. – 2000. – P. 2794–2809.
46. Atomic resolution STM imaging of a twisted single-wall carbon nanotube. / W. Clauss, D.J. Bergeron, A.T. Johnson / *Phys. Rev. B.* – Vol. 58. – No. 8. – 1998. – P. 4266–4269.
47. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. Ph. G. Collins, M. S. Arnold // *Ph. Avouris. Science.* – 2001. – Vol. 292. – P. 706–709.
48. High-field electrical transport and breakdown in bundles of single-wall carbon nanotubes / M. Radosavljevic, J. Lefebvre, A.T. Johnson // *Phys. Rev. B.* Vol. 64. – P. R241307-1–R241307-4.
49. Минаев В.В., Неволин В.К., Петрик В.К. Нанотрубки из углеродной смеси высокой реакционной способности. – М.: Микросистемная техника. 2002. – № 1. – С. 41–42.
50. Experimental test of blind tip reconstruction for scanning probe microscopy / L.S. Dongmo, J.S. Villarrubia, S.N. Jones et al. // *Ultramicroscopy* – 2000. – No. 85. – P. 141.
51. Carbon nanotubes as schottky barrier transistors. S. Heinze, J. Terso, R. Martel, et al. *Phys. Rev. Lett.* – V. 89. – No. 10. – 2002. – P. 106801-1–106801-4.
52. Switching behaviour of semiconducting carbon nanotubes under an external electric field / A. Rochefort, M. Di Ventra, Ph. Avouris – *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – No. 17. – P. 2521–2523.
53. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes / S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – Vol. 80. No. 20. – 2002. – P. 3817–3819.
54. Kopanski J.J., Marchiando J.F., Lowney J.R. Scanning capacitance microscopy measurements and modeling: Progress towards dopant profiling of silicon // *J. Vac. Sci. Technol.* – B14 (1). – 1996 – P. 242–247.
55. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Строганов А.А., и др. Модуляция проводимости пучков однослойных углеродных нанотрубок // *Микроэлектроника* – 2004. – Т. 33. – № 5. – С. 356–361.
56. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Чаплыгин Ю.А. Логические ключи на основе пучков однослойных углеродных нанотрубок // *Микросистемная техника*. – М., 2004. – № 7. – С. 12–14.
57. Khakani M.A.El., Yi J.H. The nanostructure and electrical properties of SWNT bundle networks grown by an 'all-laser' growth process for nanoelectronic device applications. // *Nanotechnology*. – 2004. – Vol. 15. – P. S534–S539.
58. Roberts C.J., Wilkins M.J., Beamson G. et al. The demonstration of controlled surface modification achievable with a STM on graphite, metallic films, organic molecules and polymeric biomolecules // *Nanotechnology*. – 1992. – Vol. 3. – № 2. – P. 98–110.
59. Булатов А.Н., Неволин В.К. Анодное окисление тонких пленок алюминия в атомно-силовом микроскопе. // *Микросистемная техника*. – 2003. – № 11. – С. 42–44.
60. Булатов А.Н., Неволин В.К., Чаплыгин Ю.А. Зондовые технологии в углеродной нанoeлектронике. // *Известия вузов*. – 2005. – № 6.
61. Bulatov A.N., Nevolin V.K.. Effect of electrostatic interaction between conductive cantilever and metal film on local anodic oxidation. // *Proc. SPIE*. – 2003 – Vol. 5401 – P. 298–304.
62. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Хартов С. В., и др. Модуляция проводимости квазидвумерных молекулярных микропроводников. // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31. – В. 10. – С. 885–887.

Заключение

Опыт двадцатилетней работы в зондовой микроскопии и нанотехнологии и представленные выше результаты позволяют сделать некоторые выводы. Трудно себе представить массовое производство нанотранзисторов на пластинах на основе пучков углеродных нанотрубок. Углерод в форме графита послужил на славу классической электронике, например в виде резисторов, и может послужить нанoeлектронике в виде углеродных пленок наноразмерной толщины и в особенности в форме графеновых листов атомарной толщины. Возможен прорыв в полимерной электронике и создание функциональных элементов нанoeлектроники, в частности на гибких подложках. Это давно наметив-

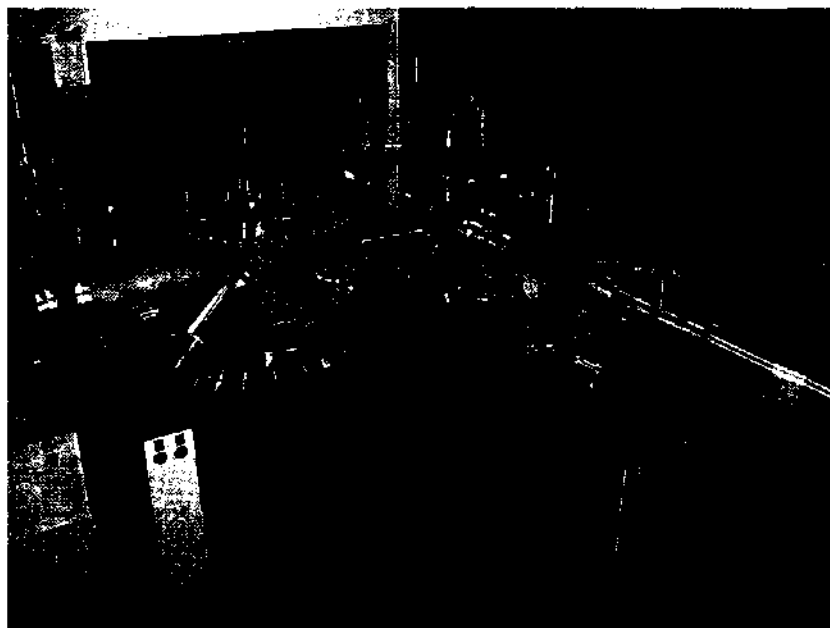


Рис.3.1 Нанотехнологический комплекс «Нанофаб-5». Слева расположена установка молекулярно-лучевой эпитаксии



шееся движение по направлению к молекулярной электронике. Возможности зондовых нанотехнологий здесь неоценимы. По-видимому, отдельные элементы металлической наноэлектроники с уникальными свойствами найдут свое применение в СВЧ-технике.

В целом зондовая нанотехнология по-настоящему будет востребована, если будет применена для массового производства в первую очередь дискретных элементов с наноразмерными активными областями, являющимися чувствительными элементами всевозможных физических величин. Датчики на основе этих элементов найдут широкое применение в биологии, медицине и других областях человеческой деятельности.

В связи с этим большие надежды нами связываются с новым поколением зондовых установок, которые поступают в наше распоряжение. На рис. 3.1 представлен нанотехнологический комплекс «Нанофаб -5», производимый ЗАО «Нанотехнология – МДТ» (г. Зеленоград) совместно с ЗАО «Научное и технологическое оборудование» (г. С-Петербург). Комплекс состоит из трех установок: высоковакуумного многофункционального зондового микроскопа, ионно-лучевой установки и установки молекулярно-лучевой эпитаксии, предназначенной для реализации нитрид-галлиевой технологии. Все установки связаны между собой вакуумными переходами со шлюзовыми камерами. Наличие в составе комплекса ионного луча поможет существенно увеличить производительность и степень интеграции наноэлементов на пластинах.

Заявки на книги присылайте по адресу:
125319 Москва, а/я 594
Издательство «Техносфера»
e-mail: knigi@technosphera.ru
sales@technosphera.ru
факс: (495) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.technosphera.ru>

Неволин Владимир Кириллович
Зондовые нанотехнологии в электронике
Издание второе, исправленное и дополненное

Компьютерная верстка — Г.В. Зайцева
Корректор — О.Ч. Кохановская
Дизайн книжных серий — С.Ю. Биричев
Выпускающий редактор — О.Н. Кудешова
Ответственный за выпуск — О.А. Казанцева

Формат 60 x 90/16. Печать офсетная
Гарнитура Ньютон
Печ. л. 10. Тираж 1500 экз. Зак. № 1492
Бумага офсет №1, плотность 80 г/м²

Издательство «Техносфера»
Москва, Лубянский проезд, дом 27/1

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография №1»,
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

мир

электроники

В. НЕВОЛИН

Зондовые

нанотехнологии

в электронике

НЕВОЛИН

ВЛАДИМИР КИРИЛЛОВИЧ –

Д.Ф.-М.Н., ПРОФЕССОР МИЭТ,

АВТОР БОЛЕЕ

100 НАУЧНЫХ РАБОТ

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СОЗДАНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ
КВАНТОВЫХ СХЕМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СКАНИРУЮЩИХ ТУННЕЛЬНЫХ
И АТОМНО-СИЛОВЫХ
МИКРОСКОПОВ

