

#### **Тема 4. Нанотехнологии для создания наноприборов**

Содержание темы: Квантовые ямы, проволоки и точки; Путь "сверху вниз" и "снизу вверх";  
Метод литографии; Виды литографии; Механизмы роста плёнок: Послойный рост, Островковый рост,  
Рост Странски-Крастанова; Методы создания тонких пленок; технология Ленгмюра - Блоджетт;  
Системы МЭМС.

### **История микроэлектроники и начало наноэлектроники**

Электроника прошла несколько этапов развития, за время которых сменилось несколько поколений элементной базы:

1. дискретная электроника электровакуумных приборов
2. дискретная электроника полупроводниковых приборов
3. интегральная электроника микросхем
4. интегральная электроника функциональных микроэлектронных устройств.

#### **Появлению электроники предшествовало:**

в 1809 году русский инженер Ладыгин изобрел лампу накаливания;

в 1874 году немецкий ученый Браун открыл выпрямительный эффект в контакте металл–полупроводник (диод);

в 1895 году русский изобретатель Попов изобрел радиоприемник;

затем были многочисленные разработки различных типов обнаружителей высокочастотных колебаний – детекторов, предвещающие возникновение электровакуумной электроники.

#### **К первому этапу относятся:**

в 1904 году английский ученый Флеминг создал электровакуумный диод;

в 1907 году была изобретена первая усилительная лампа – триод;

с неё и началось резкое развитие электронной техники;

в 1913 году немецкий инженер Мейснер разработал схему лампового регенеративного приемника и с помощью триода получил незатухающие гармонические колебания;

(в России первые радиолампы были изготовлены в 1914 году в Санкт–Петербурге консультантом русского общества беспроволочного телеграфирования Николаем Дмитриевичем Папалекси).

### **Второй этап** развития электроники:

в 1946 году при лаборатории "Белл Телефон" была создана группа во главе с Уильямом Шокли, проводившая исследования свойств полупроводников на Кремнии и Германии. В итоге ею были изобретены: трехэлектродные полупроводниковые приборы – транзисторы. В зависимости от количества носителей заряда транзисторы были разделены на: униполярные (полевые), где использовались однополярные носители, и биполярные, где использовались разнополярные носители (электроны и дырки);

в 1953 году Дейки и Росс реализовали конструкцию полевого транзистора с управляющим p-n-переходом;

С появлением полевых и биполярных транзисторов начали воплощаться идеи разработки малогабаритных ЭВМ. Инженеры стали создавать бортовые электронные системы для авиационной и космической техники. Причём постоянно требовалось все большее и большее увеличение числа транзисторов в приборе, так что вскоре появились технические трудности, связанные с качеством монтажно-сборочных работ.

Решение проблемы межсоединений элементов электроники явилось предпосылкой к появлению микроэлектроники.

### **Третий этап** развития:

прообразом будущих микросхем послужила печатная плата, в которой все одиночные проводники были объединены в единое целое и изготавливались одновременно групповым методом (путем травли медной фольги с пластиной диэлектрика);

в 1960 году Роберт Нойс из фирмы Fairchild применил планарную технологию Хорни и изготовил первую кремниевую монолитную интегральную схему;

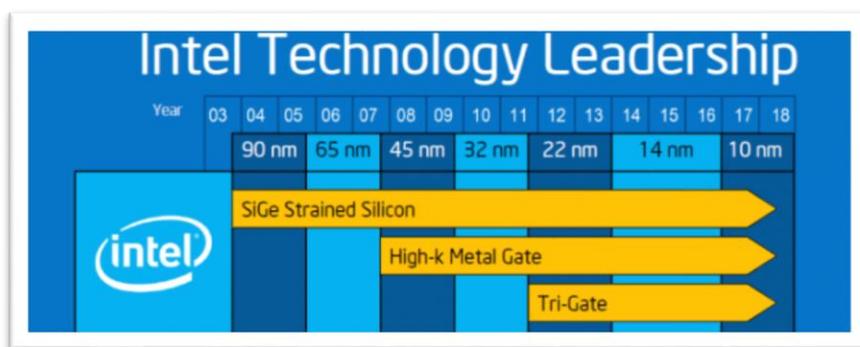
в том же году фирмой Fairchild было выпущено целое семейство монолитных транзисторно-транзисторных логических элементов с четырьмя и более биполярными транзисторами на одном кристалле кремния (появилось название "микрологика");

сначала интегральные микросхемы работали на биполярных транзисторах, а затем в 1965 году перешли на полевые;

в 1985 году появились КМОП (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник, CMOS);

Технология "кремний на изоляторе" (КНИ) сделала создание полевых транзисторов доступным для производства в промышленных масштабах.

В 2012 году Intel начал выпуск процессоров с транзисторами на базе FinFET технологии (Tri-Gate транзисторы) с толщиной канала 22 нм.

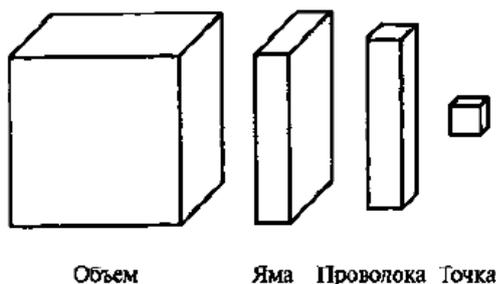


**В настоящее время** микроэлектроника переходит на четвёртый уровень развития, превращается в наноэлектронику, которая базируется на фундаментальных исследованиях атомных процессов в полупроводниковых структурах пониженной размерности (квантовые точки, проволоки, ямы). Сегодня ведутся интенсивные научно-технические работы по поиску материалов и созданию из них элементов электроники нового поколения.

### **Квантовые ямы, проволоки и точки**

При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень маленьких свойства сначала остаются неизменными, затем начинают медленно меняться, а при размерах менее 100 им могут измениться радикально.

Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то получившаяся структура называется **квантовой ямой**. Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют **квантовой проволокой**. Предельный случай уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется **квантовой точкой**. Эпитет «квантовый» в названиях этих трёх типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов возникает изменение свойств квантовомеханической природы.



**Квантовая проволока** - это структура типа медного провода - длинная в одном направлении, но с диаметром, составляющим нанометры. Электроны делокализованы и свободно движутся вдоль проволоки, но оказываются локализованными в поперечных направлениях.

И, наконец, в **квантовой точке**, которая может выглядеть как крошечный куб, короткий цилиндр или шар с размерами в несколько нанометров, электроны локализованы по всем трём пространственным направлениям, так что делокализации вообще не происходит.

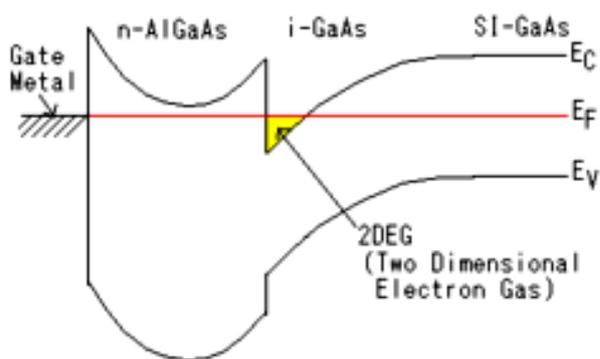
Рассмотрим подробнее квантовые наноструктуры, которые позволяют создать методы современной литографии.

**1. Квантовая яма** – это потенциальная яма, которая ограничивает подвижность частиц с трёх до двух измерений, заставляя их двигаться в плоском слое и образуя в нём **двумерный газ** (если заполненных подзон оказывается несколько, то газ называется **квазидвумерный**).

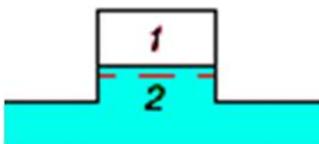
Квантовая яма на базе структуры AlGaAs / GaAs / AlGaAs



Квантовая яма на базе структуры n-AlGaAs / i-GaAs / SI-GaAs

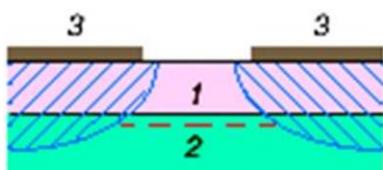


**2. Квантовые нити** получают с помощью субмикронной литографии: вытравливанием либо узкой полоски из самой структуры. В таких нитях живёт одномерный электронный газ.



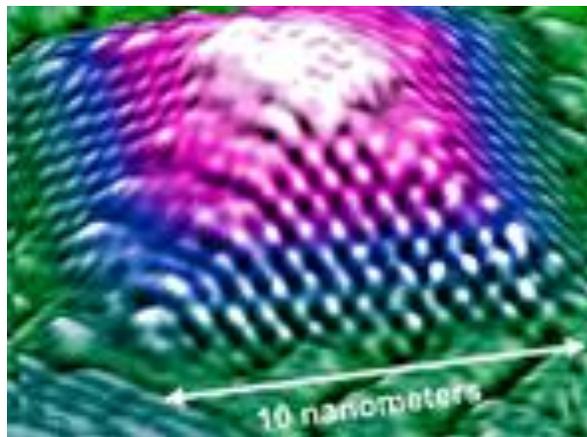
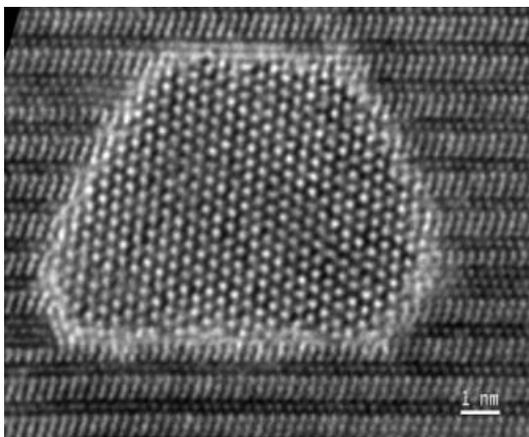
1 – AlGaAs с широкой  $E_g$   
2 – GaAs с узкой  $E_g$

либо щели в затворе Шоттки:



1 – AlGaAs с широкой  $E_g$   
2 – GaAs с узкой  $E_g$   
3 – металлический затвор

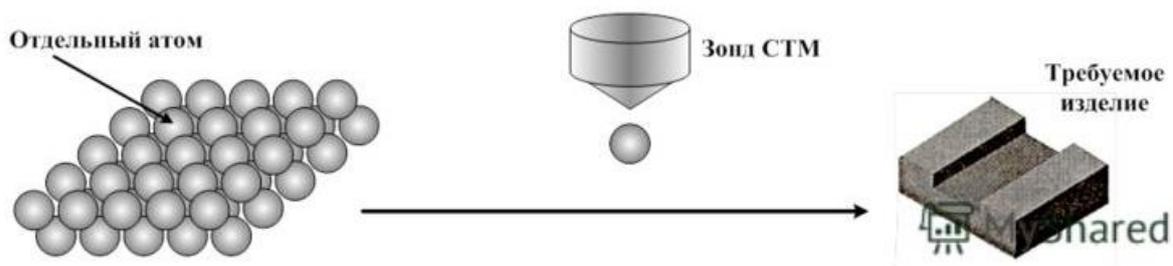
**3. Квантовая точка** (т.н. "искусственный атом") состоит из атомов (до 100 000 штук). Движение электронов в ней ограничено в трёх направлениях, так что спектр разрешённых состояний полностью дискретен. Если содержит один свободный электрон - типа атом водорода, два - атом гелия, и т.д.



Существует **две концепции создания наноструктур**:

**путь «снизу - вверх»**, который состоит в том, чтобы набрать, соединить и выстроить отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру (с помощью АСМ например);

**ПОДХОД «СНИЗУ-ВВЕРХ» - ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМЕТРОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЛИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СБОРКИ НА АТОМАРНОМ УРОВНЕ ОСНОВАН НА ПРИМЕНЕНИИ СКАНИРУЮЩИХ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПОВ (СТМ, АСМ)**



**путь «сверху - вниз»**, при котором процесс начинается с обработки макромасштабного объекта или структуры и состоит в постепенном уменьшении их размеров.



Процесс формирования наноструктур по принципу **«сверху-вниз»** предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до **получения изделий с нанометровыми параметрами, методами литографии и нанолитографии.**

Первый путь подход можно осуществить с помощью **самосборки** или некоторой последовательности каталитических химических реакций.

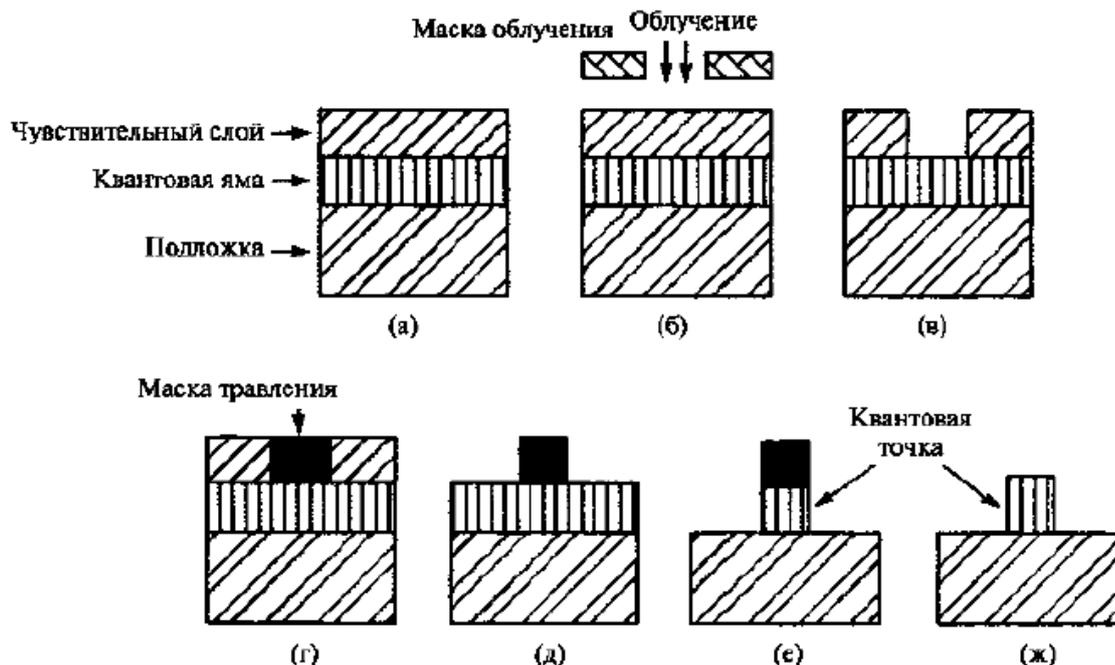
Второй больше физический, чем химический. Его успешно используют для формирования нанопроволок и наноточек.

Рассмотрим некоторые подходы реализации пути №2.

## Литография

**Литография** - метод изготовления наноструктур, который использует формирование на поверхности образца чувствительного к облучению слоя (резиста) для формирования заданных конфигураций.

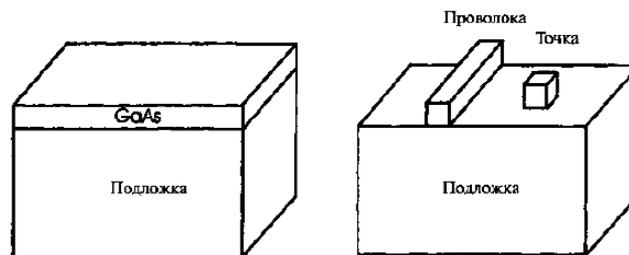
### Создание квантовой точки методом литографии:



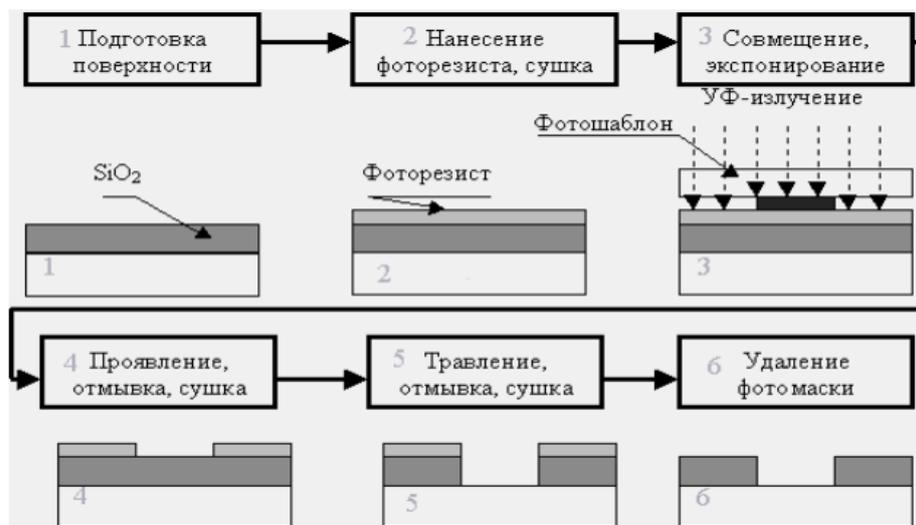
Этапы процесса:

- покрытие образца (двумерной квантовой ямы) слоем, чувствительным к облучению, (т.н. **резист**);
- нанесение (печать) на поверхности образца шаблона нужной структуры (**маски облучения**). Обычно в качестве вещества чувствительного слоя (резиста) используют полимер - полиметилметакрилат  $[C_5O_2H_8]_n$ ;
- облучение через маску образца электронным пучком или светом (**фотолитография**). Облучение модифицирует незащищенные от него части чувствительного слоя таким образом, что вещество этого слоя становится растворимым в специально подобранном проявителе (в принципе облучение может проводиться и без нанесения маски: просто луч нужно очень точно направлять на выбранные для травления места поверхности);

- г) химическое травление поверхности (обработка раствором - **проявителем**), растворяется в основном облучённая часть резиста;
- д) нанесение химически стойкого к травлению вещества в углубления резиста (т.н. **маска травления**) и удаление остатков этого вещества с поверхности;
- е) удаление оставшегося слоя "маски облучения" раствором - проявителем
- ж) травление не закрытых маской участков поверхности квантовой ямы.
- з) удаление маски с поверхности образованной наноструктуры. В результате травления на поверхности остаются закрытые от травителя маской части материала, представляющие собой те самые наноструктуры.



Аналогично создаются каналы:

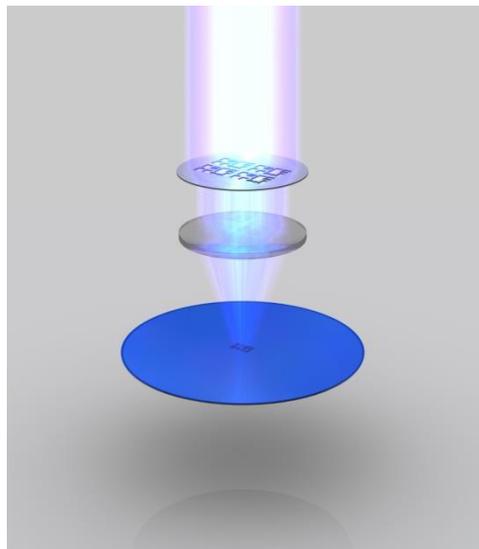


В качестве излучения в литографии используют пучки электронов, нейтральных атомов (Li, Na, K, Rb, Cs...), ионов (Ga<sup>+</sup>), а также электромагнитное излучение видимого, ультрафиолетового или рентгеновского диапазонов.

Предельные размеры наноструктур определяются длиной волны используемого излучения. При использовании лазерного излучения с помощью удвоения и учетверения частоты удается достичь длин волн  $\lambda \sim 150$  нм, удобных для формирования квантовых точек.

## Виды литографии

1. оптическая (фотолитография)
2. рентгеновская
3. электронно-лучевая
4. ультрафиолетовая
5. ионно-лучевая
6. импринт-литография
7. иммерсионная.



**1. Фотолитография:** использование излучения оптического диапазона (свет с длиной волны  $\sim 400$  нм).

**2. Рентгеновская литография:** формирование защитной маски заданного профиля с субмикронным разрешением на поверхности подложки с помощью рентгеновского излучения.

**3. Электронно-лучевая литография.** Метод схож с фотолитографией, но вместо фотонов использует электроны. Поскольку длина волны электрона гораздо меньше, чем у фотона, масштаб заготовок для этого метода меньше.

**4. Ультрафиолетовая литография** - нанотехнология электронных микросхем, использующая литографический процесс с облучением фоторезиста "глубоким" (deep ultra violet – DUV) или "жестким" (extreme ultra violet – EUV) ультрафиолетовым излучением.

**5. Ионно-лучевая литография** - литография с помощью потоков ионов. Ионы в основном не проходят сквозь слой резиста (в отличие от УФ), поэтому вредные повреждения в подложке практически отсутствуют. Однако разрешающая способность фокусирующего лучи объектива оказывается не лучше, чем 1 мкм в кристалле 5x5 мм. Так что ионные пучки используются в основном для изготовления фотошаблонов.

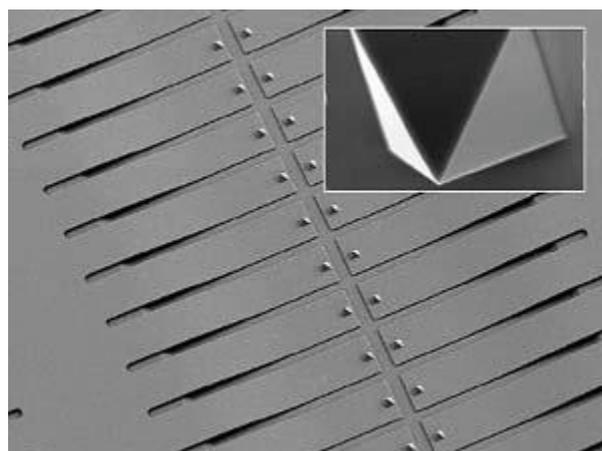
**6. Импринт-литография** - метод литографии, основанный на горячем тиснении. Рельефный штамп вдавливается в поверхность полимера, оставляя в нём рельефный рисунок. Данный метод позволяет воспроизводить линии шириной в несколько нанометров.

**7. Иммерсионная литография:** для достижения большей глубины фокуса или улучшения разрешающей способности между проекционным оптическим объективом и пластиной с образцом вводят жидкость с высоким показателем преломления.

**8. Перьевая нанолитография.** Очень удобный способ нанесения наноструктур на поверхности предложила компания NanoInk, выпускающая самые маленькие авторучки на Земле. Их «ручка» представляет собой зонд АСМ с наконечником из нитрида кремния. Когда АСМ используется по прямому назначению, возникает проблема: на наконечнике конденсируется влага из окружающего воздуха, что ухудшает качество измерений. Оказалось, частицы воды в образующейся капельке постоянно движутся – от наконечника к поверхности и наоборот. Это свойство решили использовать для перемещения вместе с водой молекул «чернил».

Меняя уровень влажности в приборе, задают размер капельки и ширину линии. Ширина линий составила всего несколько десятков молекул, а толщина - одну молекулу. Эту технологию окрестили «**перьевой нанолитографией**».

Система кантилеверов - набор «авторучек»:



В отличие от обычной литографии, здесь не нужно трудоемкое изготовление фотошаблона, потому что мы реально ПИШЕМ нанокapельками.

Этот метод пригоден для формирования наноструктур из биологически объектов!

## Методы создания тонких плёнок

Нанесение тонких плёнок на подложку может осуществляться различными методами, наиболее часто используемые методы:

1. химическое осаждение из газовой фазы
2. плазмохимическое осаждение из газовой фазы
3. термическое распыление
4. магнетронное распыление
5. катодно-дуговое осаждение
6. ионно-лучевое осаждение
7. ионная имплантация
8. лазерная обработка поверхности
9. молекулярная лучевая эпитаксия
10. технология Ленгмюра - Блоджетт

### 1. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Химическое паровое осаждение (Chemical vapor deposition, CVD) основано на осаждении пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии. Образование покрытия происходит путем последовательного наложения осаждающегося материала, что обеспечивает его ровность и однородность.

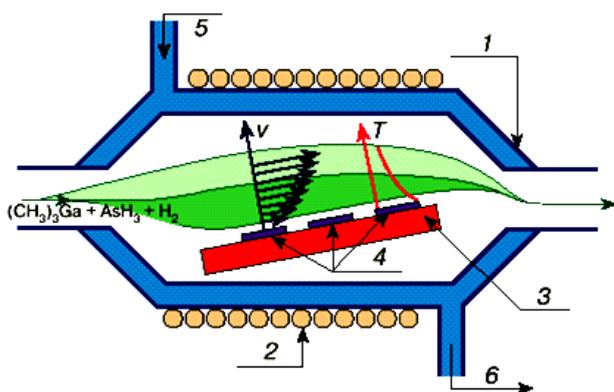


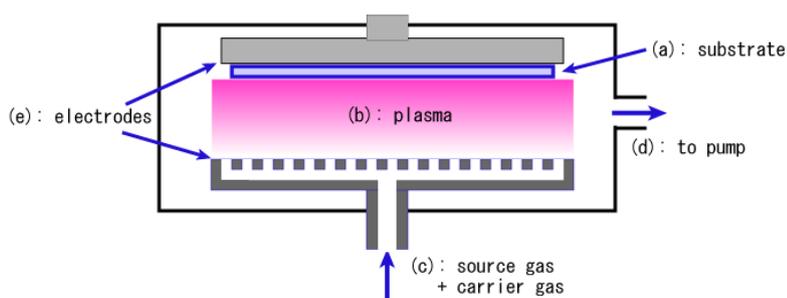
Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для MOCVD:  
1. Кварцевый корпус, 2. Катушка ВЧ-генератора для нагревания подложки, 3. Блок нагрева подложки, 4. Подложки, 5. Водяное охлаждение (впуск), 6. Водяное охлаждение (выпуск).  
Схематически показано распределение скоростей  $v$  и температуры  $T$  в газовом потоке.

Метод обеспечивает получение покрытий толщиной 1 - 20 мкм со скоростью 0,01 - 0,1 мкм/мин. Его можно использовать для нанесения покрытия на внутренние поверхности трубок и отверстий.

Основным недостатком CVD-метода является необходимость нагрева деталей до высоких температур (500...1500 С): это с одной стороны оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, а с другой - мешает создавать наноструктурное состояния самого покрытия.

## 2. Плазмо-химическое осаждение из паровой фазы (PECVD)

Плазмо-химическое осаждение из паровой фазы (Plasma enhanced chemical vapor deposition PECVD) это процесс химического осаждения тонких пленок из паровой фазы при низком давлении с использованием плазмы тлеющего разряда. Плазма нужна для разложения прекурсоров, активации поверхности подложки и ионного ассистирования хим. реакций. Материал мишени в виде ионов взаимодействует в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. При этом на поверхность обрабатываемых деталей осаждается покрытие в виде нового соединения. Типичным примером может служить получение покрытия из нитрида титана, когда в плазме тлеющего разряда происходит взаимодействие ионов титана и азота.

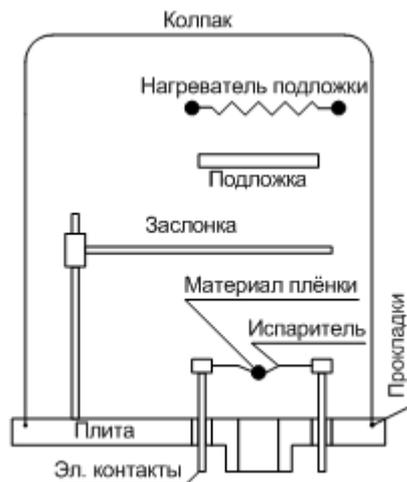


В PECVD используются аналогичные CVD-методу химические реакции, но из-за активации плазмой тлеющего разряда необходимые для их протекания температуры снижаются до 200 С. Такой подход позволяет преодолеть основной указанный выше недостаток CVD-метода - требование высоких температур. Однако при этом практически невозможно получение покрытий с очень высокой чистотой химического состава.

Этим методом успешно получают алмазные плёнки и даже относительно толстые изделия, такие как окна для оптических систем.

### 3. Термическое распыление

Исходный материал испаряется в вакууме. Вакуум позволяет частицам пара конденсироваться непосредственно на напыляемом изделии (подложке). Похожим образом появляются капли воды на крышке кипящей кастрюли.



*Термическое напыление с резистивного испарителя*

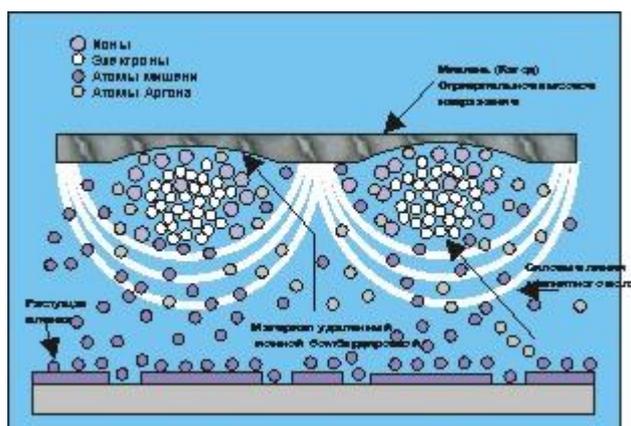
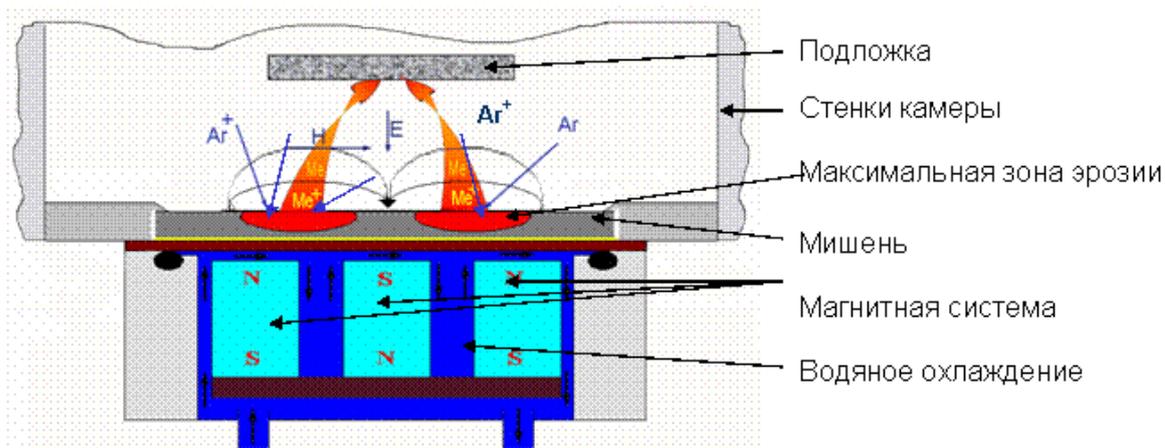
Если подложка имеет неровную поверхность, как это часто бывает с интегральными схемами, испарённый материал осаждается неравномерно. Поскольку испарённые частицы попадают на подложку преимущественно с одного направления, выступающие детали рельефа препятствуют попаданию материала на некоторые участки поверхности. Это явление называется «затенением».

Термическое напыление используется в микротехнологии и для изготовления таких изделий, как металлизированная пластиковая плёнка или тонированные стёкла.

### 4. Магнетронное распыление

**Магнетронное распыление** основано на распылении поверхности катода-мишени ускоренными ионами. Ионы образуются в плазме тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях (магнитное поле концентрирует плазму на мишени). За счет такой локализации ионных ударов появляется возможность распыления не только металлических, но и диэлектрических и полупроводниковых материалов. Образовавшиеся потоки атомов мишени устремляются в направлении подложки и образуют на ней покрытие.

Распыление металлов и сплавов производят в среде инертного газа (часто аргона) с использованием источника постоянного тока - т.н. **реактивное напыление**. В плазме магнетронного разряда реактивный газ диссоциирует, и его радикалы взаимодействуют с осаждёнными на подложку атомами мишени, формируя новое химическое соединение.



Преимущества магнетронного распыления: высокая скорость распыления при небольших давлениях рабочего газа, отсутствие перегрева подложки, малая степень загрязнения пленок примесями, возможность получения пленок равномерных по толщине.

## 5. Катодно-дуговое осаждение

Катодно-дуговое осаждение (Arc-PVD) - это **физический** метод нанесения тонких плёнок в вакууме, путём конденсации на подложку материала из плазменных потоков, которые образуются в катодном пятне дуги **сильноточного низковольтного разряда**.

Метод используется для нанесения металлических, керамических и композитных пленок, активно используется для синтеза на поверхности режущего инструмента очень твёрдых износостойких и защитных покрытий, значительно продлевающих срок его службы. Помимо прочего, например, нитрид титана популярен ещё в качестве стойкого декоративного покрытия «под золото». При помощи данной технологии может быть синтезирован широкий спектр сверхтвёрдых и нанокompозитных покрытий, включая TiN, TiAlN, CrN, ZrN, AlCrTiN и TiAlSiN.

## 6. Ионно-лучевое распыление

Ионно-лучевое распыление представляет собой усовершенствованный вариант катодного распыления. Главное отличие метода в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде **концентрированного потока ионов**. Метод применяется в нанoeлектронике для получения многослойных слоистых структур с толщиной слоев 1-10 нм.

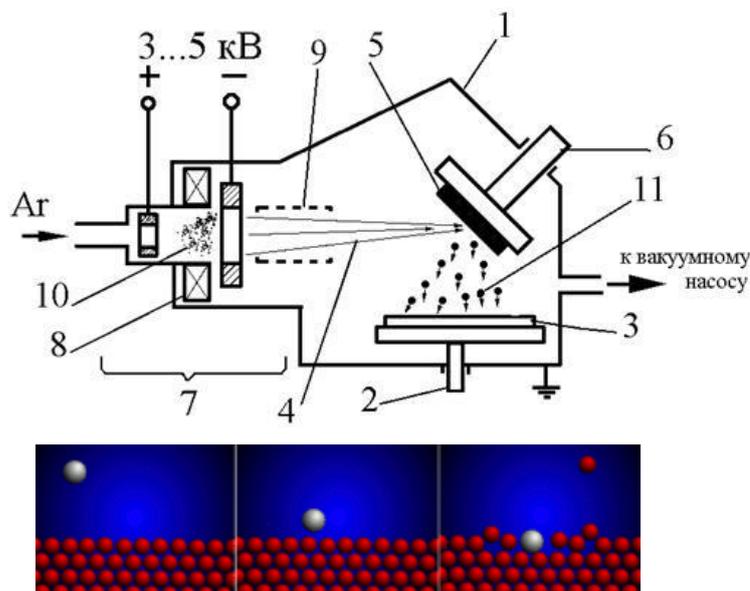


Схема ионно-лучевого распыления: 1 - вакуумная камера, 2 - держатель подложки, 3 - подложка, 4 - концентрированный поток ионов, 5 - **распыляемый материал**, 6 - держатель мишени, 7 - **ионно-лучевой источник**, 8 - магнитная система концентрации плазмы тлеющего разряда, 9 - устройство фокусировки ионного луча, 10 - зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 11 - **поток частиц осаждающегося на подложку материала**.

Недостатком методом ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия, так как при столкновении ионов с мишенью в ней происходит **комплекс сложных процессов**.

## 7. Ионная имплантация

Метод основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Процесс проводят в вакууме ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  Па) с помощью **ионно-лучевых ускорителей** (имплантеров).

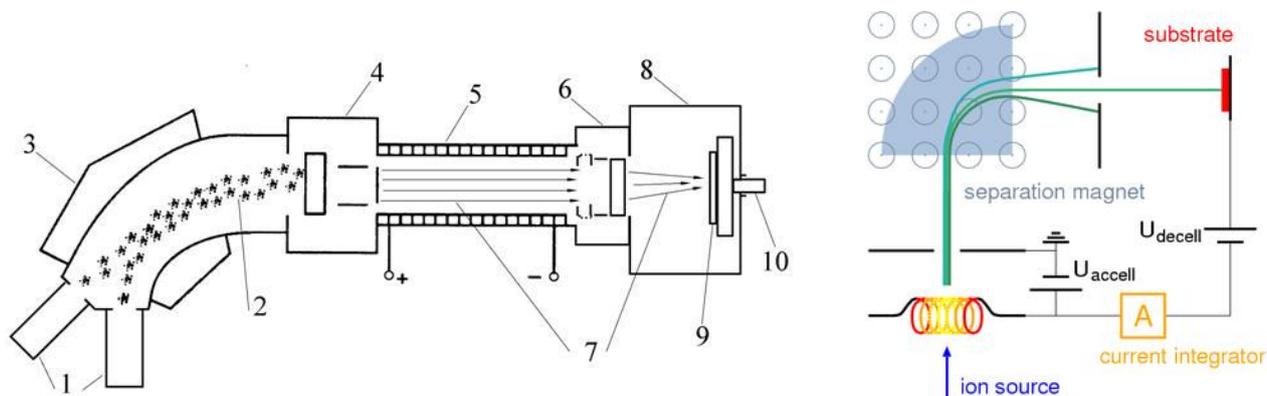


Схема метода ионной имплантации: 1- источники ионов, 2- поток ионов, 3- система анализа и сепарации ионов, 4- система фокусировки, 5- ускоритель ионов, 6- система стабилизации и сканирования ионного луча, 7- ионный луч, 8- вакуумная камера, 9- модифицируемый материал, 10- держатель модифицируемого материала.

Попадая на модифицируемый материал ионы внедряются в него на глубину 5 - 500 нм. При взаимодействии бомбардирующих ионов с поверхностными слоями материала протекает целый **комплекс сложных процессов**: имплантация (проникновение ионов в материал), распыление поверхности, каскады столкновений атомов в поверхностном слое с образованием дефектов и перемешиванием, диффузия, адсорбция и т.д.

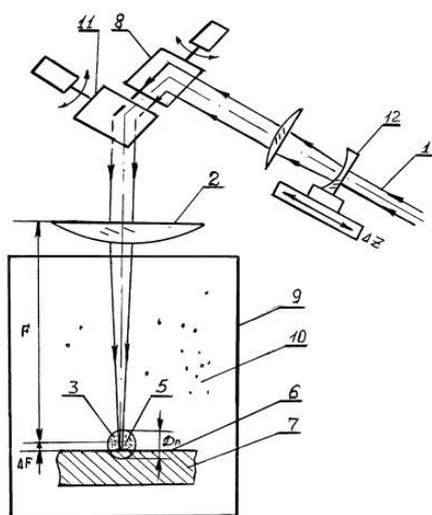
Основные достоинства ионной имплантации: возможность получать практически **любые сочетания материалов** в поверхностном нанослое, вне зависимости от пределов растворимости компонентов в твердой, а также возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать **сложные поверхностные наноструктуры**.

К недостаткам метода относятся: возможность обработки поверхностей материалов только в зоне прямого действия ионного луча (парофазная эпитаксия наносит слои везде, куда добирается пар), протекание процессов распыления поверхности, высокая стоимость и сложность оборудования (нужны ускорители).

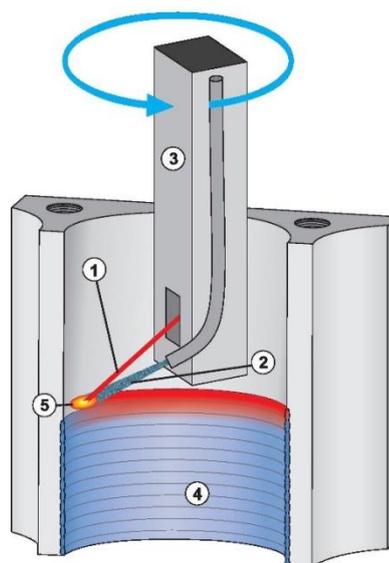
Метод широко используется при создании полупроводниковых приборов планарной технологии. Применяется для образования в приповерхностном слое полупроводника областей с содержанием донорных или акцепторных примесей с целью создания р-п-переходов и гетеропереходов, а также низкоомных контактов за счёт ионно-лучевого перемешивания атомов на поверхности образца.

## 8. Лазерная обработка поверхности

**Наноструктурирование** тонких поверхностных слоёв металлических материалов достигается путем взаимодействия вещества с мощным лазерным излучением. Как правило, используется импульсное лазерное излучение. **Лазерное легирование** или лазерная имплантация связана с дополнительным введением в оплавливаемый поверхностный слой легирующих веществ.



Фиг. 1



Слева: способ получения **наноструктурированной** поверхности сталей методом лазерно-плазменной обработки. Справа: **лазерное легирование** рабочих поверхностей цилиндров с помощью лазерного луча и струи порошка.

## 9. Молекулярно-лучевая эпитаксия

**Молекулярно-лучевая эпитаксия (М.Л.Э.)** - выращивание одного кристаллического материала на поверхности другого в сверхвысоком вакууме.

Метод позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины (слои) с моно-атомно гладкими границами между слоями и даже с заданным профилем легирования.

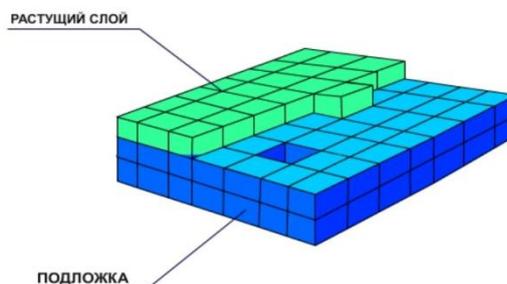
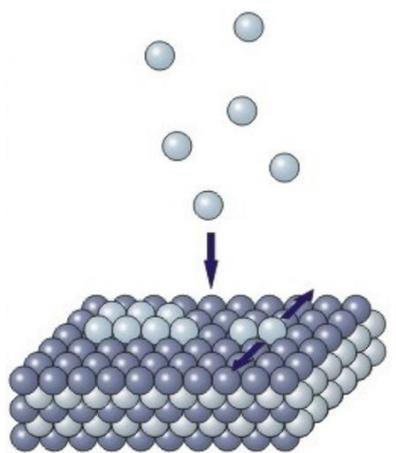
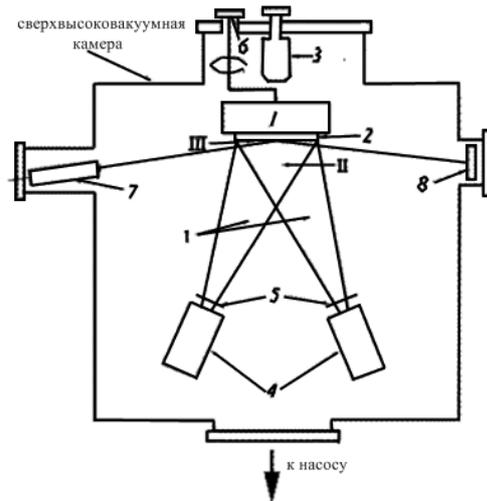


Схема простейшей установки:

- 1 – держатель образца с нагревателем;
- 2 – образец;
- 3 – масс-спектрометр;
- 4 – эффузионные ячейки Кнудсена;
- 5 – заслонки;
- 6 – манипулятор;
- 7 – электронная пушка ДОБЭ;
- 8 – люминесцентный экран.

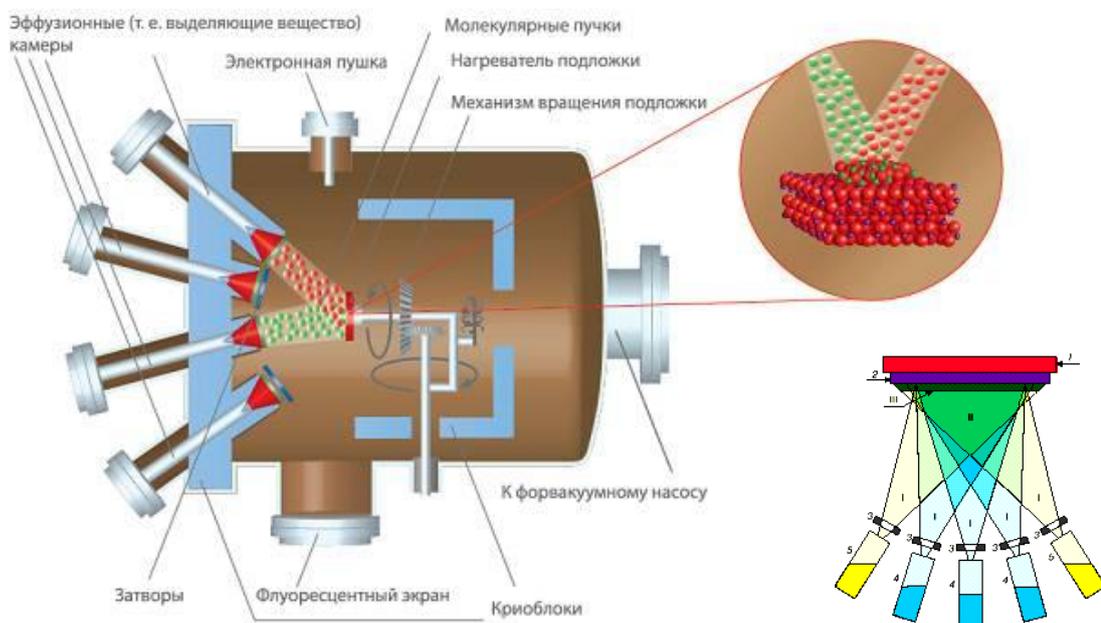


Потоки атомов необходимых элементов направляются на нагретую монокристаллическую подложку в сверхвысоком вакууме и осаждаются там с образованием тонкой пленки требуемого состава.

Как только атомы примеси окажутся на поверхности подложки, они движутся в результате диффузии, пока не достигнут термодинамически выгодного расположения на подложке.

Подогрев подложки способствует быстрой миграции атомов по поверхности, в результате чего они занимают строго определенные положения - происходит эпитаксиальный рост кристаллической пленки.

Схема установки МЛЭ для получения легированных тройных соединений:

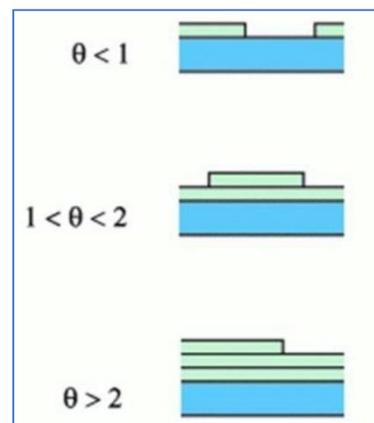


## Механизмы эпитаксиального роста тонких плёнок:

### Послойный рост

(layer-by-layer growth или Frank-van der Merve growth)

При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

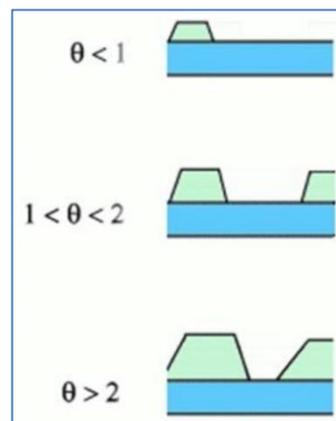


( $\theta$  – число монослоев в пленке)

### Островковый рост

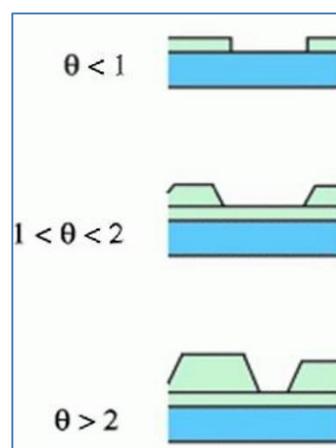
(island growth или Vollmer-Weber growth)

Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов.



### Рост Странски-Крастанова (Stransky-Krastanov growth)

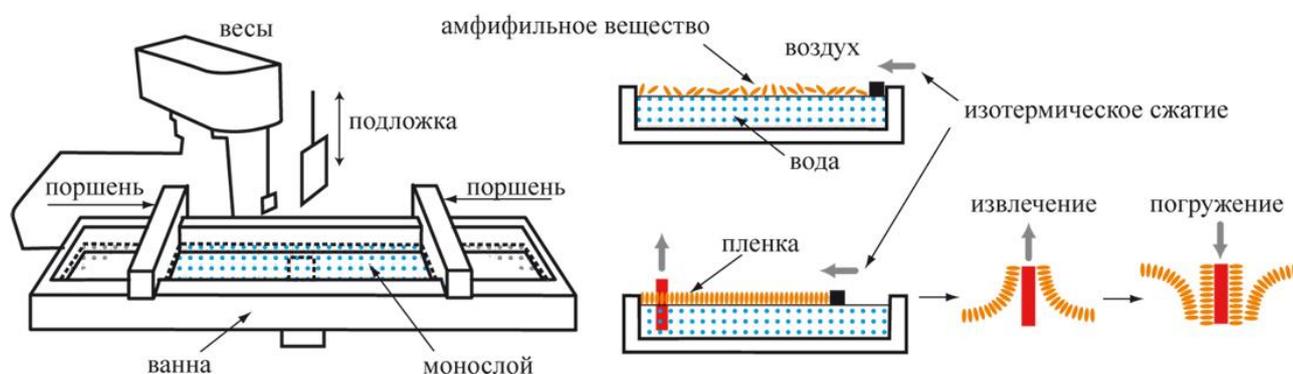
Является промежуточным между двумя представленными выше механизмами: при нём первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем уже происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводить различные факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.



## 10. Технология Ленгмюра - Блоджетт

Технология Ленгмюра-Блоджетт (LB) - технология получения моно- и мульти-молекулярных плёнок. Метод был разработан Ирвингом Ленгмюром и его ученицей Кэтрин Блоджетт в 1930 г. В настоящее время технология активно используется в производстве современных электронных приборов.

Основная идея метода заключается в формировании на водной поверхности мономолекулярного слоя **амфифильного** вещества и последующем его переносе на твёрдую подложку. В водной фазе молекулы амфифильного вещества располагаются на поверхности раздела «воздух-вода». Для формирования поверхностного мономолекулярного слоя используют сжатие поверхностного слоя с помощью специальных поршней.



При последовательном изотермическом сжатии структура мономолекулярной пленки изменяется: она проходит через ряд двумерных состояний, условно именуемых состояниями газа, жидкого кристалла и твердого кристалла.

Перенос пленки на твердый носитель осуществляют погружением в раствор и последующим извлечением из него плоской подложки, на которой при этом происходит адсорбция поверхностной пленки. Процесс переноса мономолекулярной пленки можно повторять многократно, получая, таким образом, различные мультимолекулярные слои.

# Немного о слоистых микро- и нано-приборах

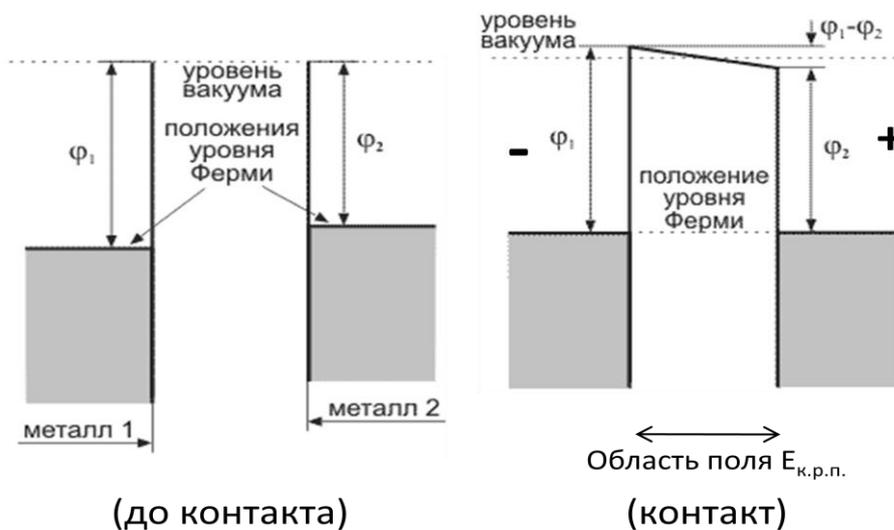
## 1. Контакт металл-металл

При соприкосновении проводников между ними происходит обмен электронами: электроны переходят из проводника с меньшей работой выхода  $\chi_0$  в проводник с большей.

**Контактной разностью потенциалов** (к.р.п.) называется разница работ выхода:

$$V_{\text{к.р.п.}} = (\chi_{01} - \chi_{02})/e = \phi_1 - \phi_2$$

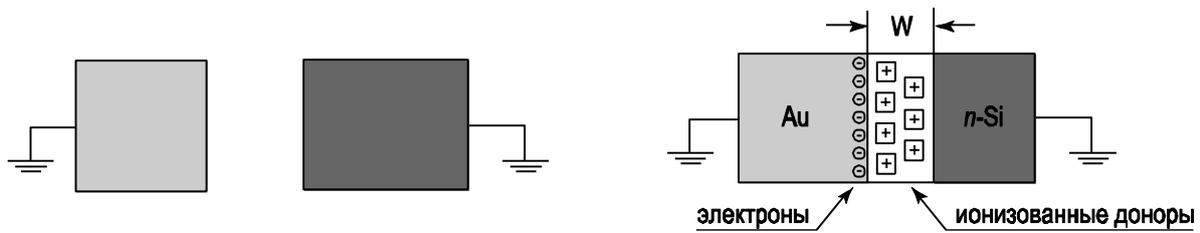
Электрическое поле этой разницы потенциалов  $E_{\text{к.р.п.}}$  сосредоточено вблизи границы раздела материалов.



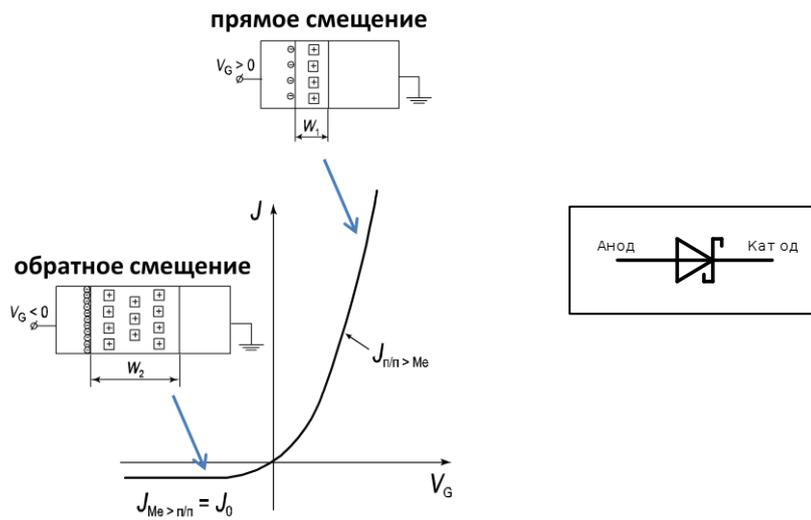
На этом контакте основан термоэлектронный преобразователь энергии: электроны «испаряются» из горячего катода с  $\phi_1$  и «конденсируются» на аноде с  $\phi_2$ , создавая электрическое напряжение между материалами, которое может послужить источником питания для внешней цепи.

## 2. Диод Шоттки или контакт металл - полупроводник

Изобретён Вальтером Шоттки в 1939 г. Диод состоит из контакта **металл-полупроводник** **n** или **p** типа. Из-за вышеописанного перетекания электронов из полупроводника в металл, в полупроводнике формируется **область пространственного заряда** (ОПЗ), состоящая из ионизованных доноров или акцепторов. В этой области электроны отталкиваются от металла теми электронами, которые в него уже заползли (т.н. **барьер Шоттки**).

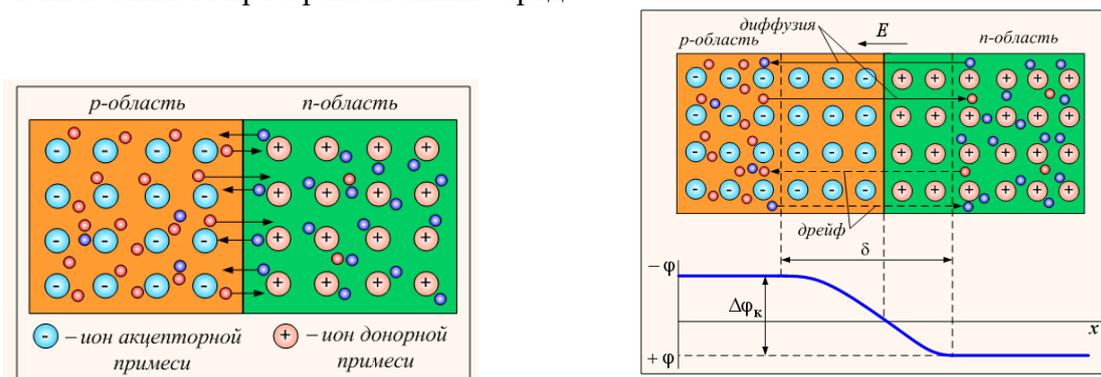


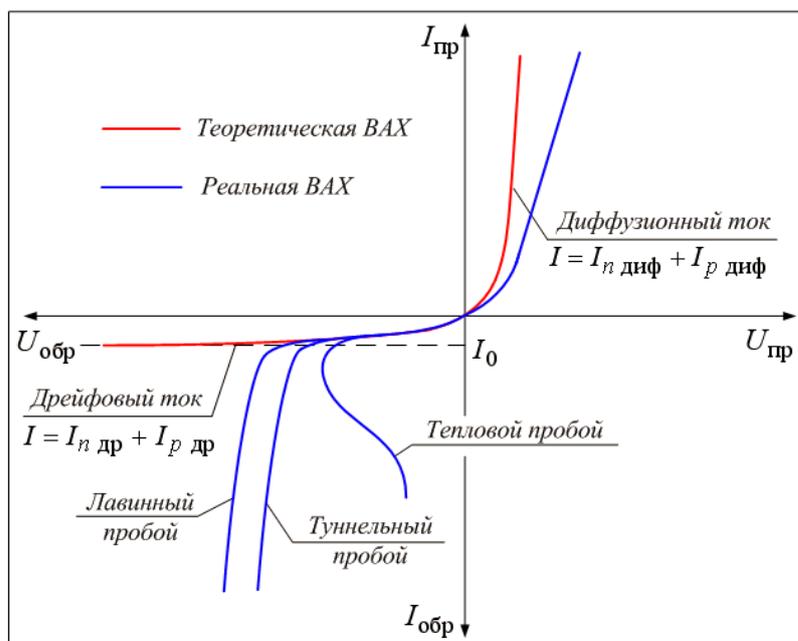
ОПЗ по-разному реагирует на прямое и обратное напряжение, так что ВАХ такого элемента оказывается нелинейной.



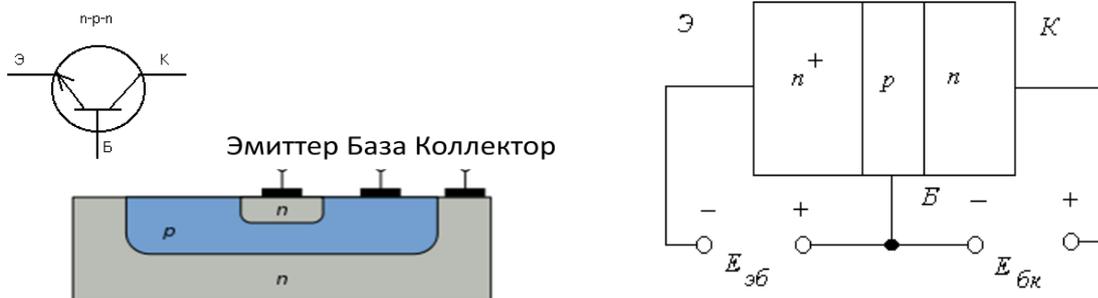
### 3. Электронно-дырочный переход или контакт полупроводник-полупроводник

При контакте двух п/п свободные носители зарядов из-за разности концентраций начинают перемещаться: дырки диффундируют из области  $p$  (где их много) в область  $n$ , а электроны – наоборот, из области  $n$  (где их много) в область  $p$ . Причём двигаются они друг к другу навстречу на разных энергетических уровнях - одни в зоне проводимости, а другие в валентной зоне. Их «противовесы» - отпустившие их погулять атомы - не могут также хорошо диффундировать, потому что их держит кристаллическая решётка. В результате опять-таки возникает пространственный заряд.

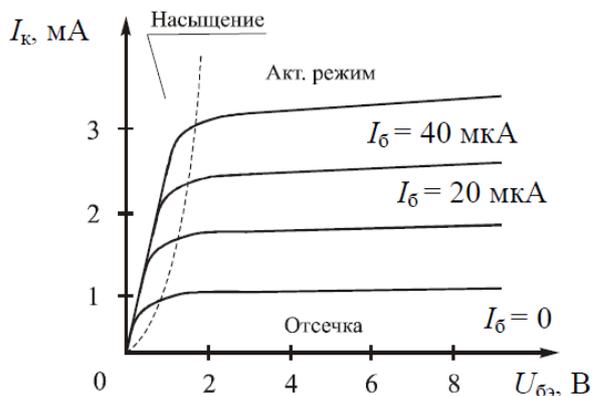




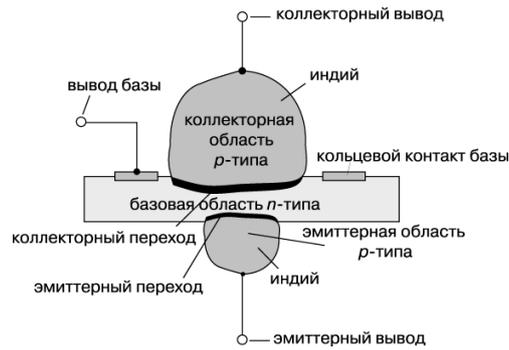
#### 4. Биполярный транзистор



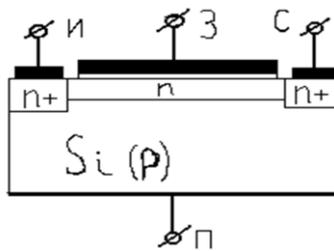
В активном режиме эмиттерный p-n переход "смещён" в прямом направлении => через него течёт большой ток. Увеличение напряжения  $U_{бэ}$  приводит к резкому увеличению коллекторного тока: происходит инжекция носителей в p-n переходы из базы и увеличение их диффузионного тока (прямое смещение переходов).



## Допотопный сплавной биполярный транзистор



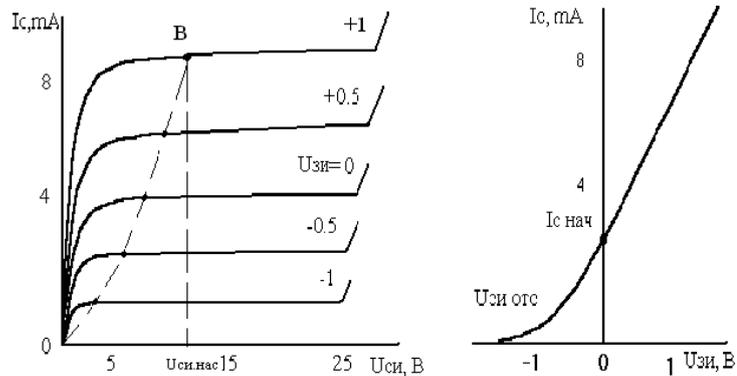
## 5. Полевой транзистор



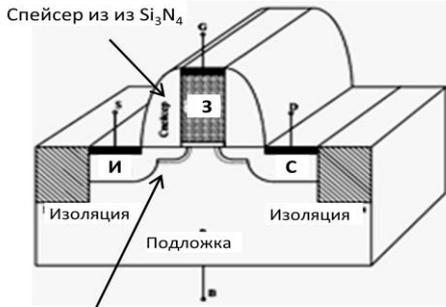
При подключении к истоку (И) отрицательного потенциала, а к стоку (С) – положительного в канале «исток-сток» возникает электрический ток, величина которого управляется напряжением на электроде затвора (З).

Затвор электрически отделен от канала «исток-сток» либо "обратно смещённым" (запертым) р-п переходом, либо тонким слоем диэлектрика (это два разных вида транзисторов - см. на рисунке выше). Структуры с диэлектриком называются МДП (металл диэлектрик полупроводник). Обычно в качестве диэлектрика берут  $\text{SiO}_2$ , тогда структура называется МОП (металл окисел полупроводник).

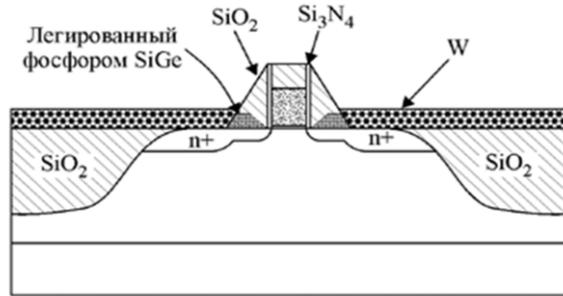
ВАХ полевого транзистора в целом похоже на ВАХ биполярного.



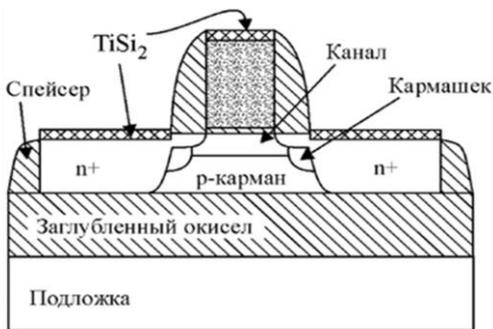
## Примеры промышленных МОП транзисторов



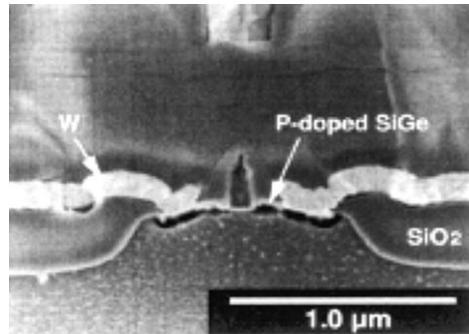
Слабелегированные области с плавным р-п переходом удлиняют И и С в сторону канала, повышая  $U_{пробоя}$ .



Мелкие области истока и стока получены диффузией из легированного фосфором SiGe

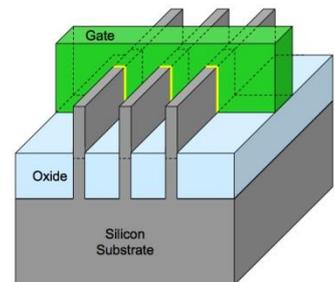
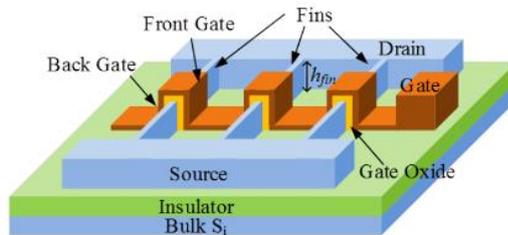
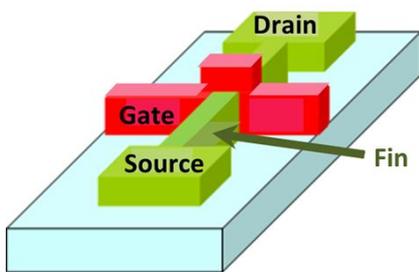


КНИ-структура (кремний-на-изоляторе)



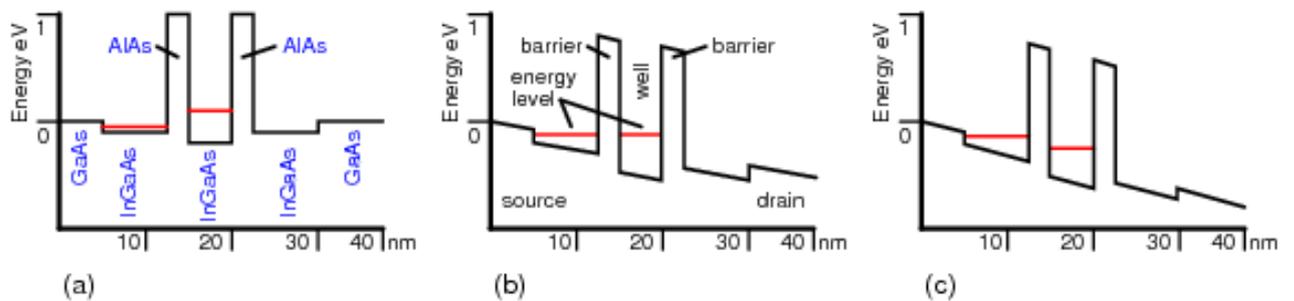
Фотография МОП

**FinFET транзисторы** - это направление в проектировании микросхем, в котором за счет использования трехмерного затвора транзистора в форме плавника повышается эффективная ширина затвора (при той же площади логической ячейки, что и с плоским затвором). Основу структуры составляет “плавник” (fin) - область диффузии для стока и истока, которая окружена затвором.



# Квантовые наноприборы

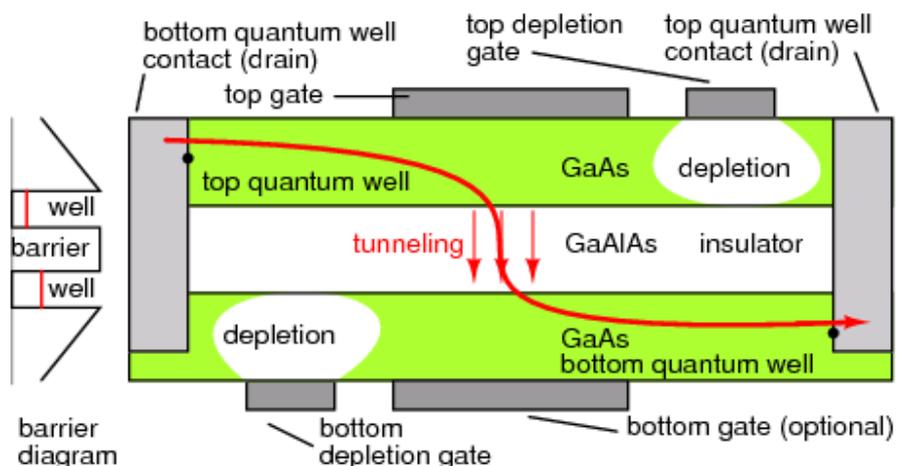
## 1. Туннельно-резонансный диод



Принцип действия туннельно-резонансного диода (RTD): через структуру из очень тонких, периодических потенциальных ям могут туннелировать лишь электроны с определённой энергией. Если уровни в потенциальных ямах не совпадают, вероятность туннелирования падает и туннельный ток прекращается. При подаче внешнего напряжения зонная структура вещества искривляется (наклоняется) и уровни в ямах начинают менять своё положение, приближаясь друг к другу и увеличивая туннельный ток. Таким образом, управляя уровнем потенциальных барьеров, можно включать и выключать ток через структуру.

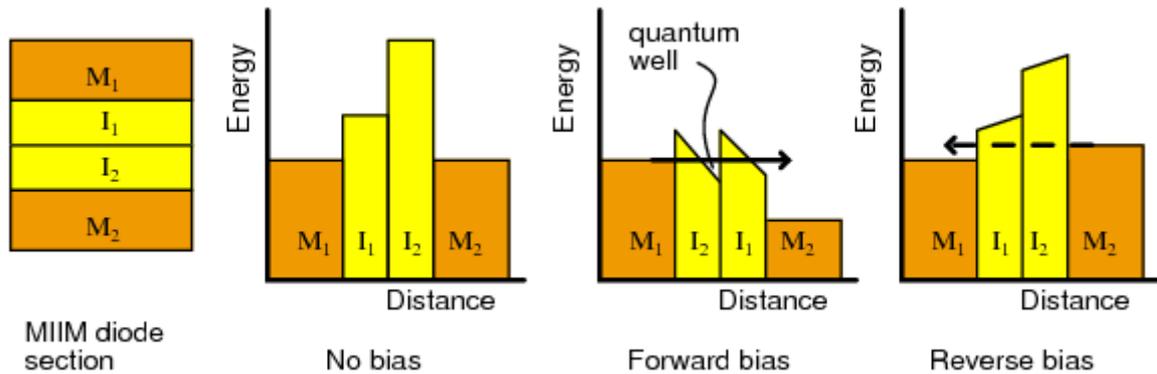
## 2. Двухслойный туннельный транзистор (Deltt)

Это диод на двух квантовых ямах, у которого потенциал ям и условия резонанса контролирует третий электрод.



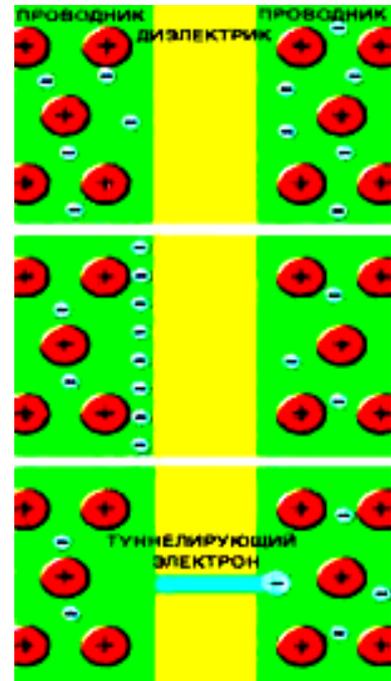
### 3. МПМ диод

Структура металл-диэлектрик-диэлектрик-металл (МПМ) обладает диодными свойствами из-за разности уровней потенциальных барьеров диэлектрических слоёв и их малой толщины (меньше  $\lambda_{де-Бройля}$ ), достаточной для туннелирования зарядов. Причём энергия уровней туннелирования не зависит от напряжения смещения (в отличие от RTD). Добавление третьего электрода к МПМ диоду превращает его в транзистор.



### 4. Одноэлектронный туннельный транзистор

Структура для одноэлектронного туннелирования состоит из двух проводников, разделённых тонким диэлектрическим слоем. При приложении к структуре напряжения на границах металл/диэлектрик накапливается заряд, пока его величина не будет достаточной для туннелирования через диэлектрик 1 электрона, затем система снова начинает копить энергию (аналогия - капля, отрывающаяся от края водостока). Остальные электроны не могут туннелировать, пока протуннелировавший до них электрон не отбежит на достаточное расстояние от границы раздела веществ (это и есть **кулоновская блокада**). С повышением уровня напряжения электроны могут туннелировать по двое (потенциал кулоновского сдерживания требует не одного, а двух "перебежчиков").



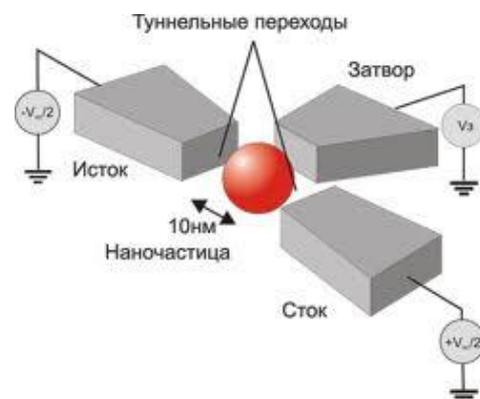
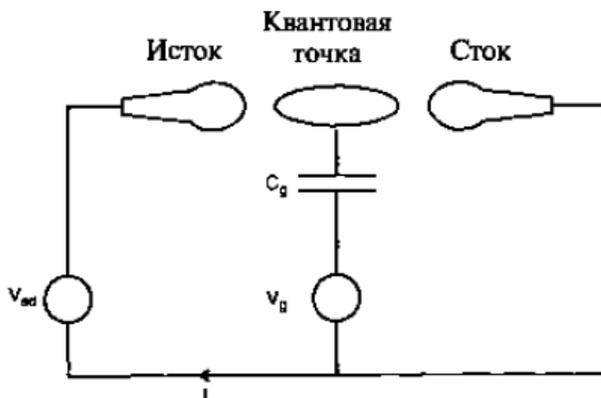
**Одноэлектронный транзистор** на эффекте кулоновской блокады состоит из двух последовательных туннельных переходов.

Приложение напряжения  $V_{sd}$  вызывает ток  $I$ . Основной вклад в сопротивление вносит процесс электронного туннелирования с истока на квантовую точку и с точки на сток.

В качестве активной области берётся наноструктура  $\sim 10$  нм, поэтому количество свободных электронов в ней не больше 10.



Если модифицировать цепь ёмкостной связью, подведённой к квантовой точке, то приложение напряжения  $V_g$  к затвору позволяет регулировать сопротивление  $R$  активной области квантовой точки, а, следовательно, и влиять на ток  $I$ , текущий между истоком и стоком. Такое устройство работает как управляемый напряжением полевой транзистор.



При макроскопических размерах прибора ток через него непрерывен, а **дискретность потока электронов проявляется во флуктуациях тока** (дробовом шуме). При микроскопических размерах появляется возможность прохождения электронов по наноструктуре поштучно.

## Молекулярная нанoeлектроника

Обратимся теперь ко второму пути создания наноструктур: снизу-вверх. Для его реализации чаще всего используется АСМ микроскоп, способный волочить атомы по поверхности образцов и даже переносить их с места на место.

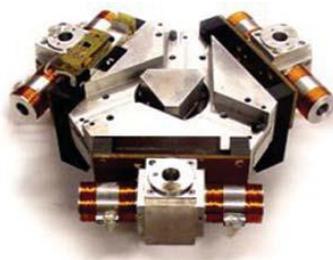
Для прецизионной работы такого устройства необходимы электромеханические системы движения переносящего атомы кантиливера.

### МЭМС

Компания Zyvex выпускает МЭМС (микроэлектромеханические системы) из четырех скоординированных между собой наноманипуляторов с тремя степенями свободы каждый, предназначенных для захвата, измерения, позиционирования и сборки микро и наноразмерных образцов. Устройство обеспечивает как грубое позиционирование каждого манипулятора на 12 мм по всем трем осям с разрешением 100 нм, так и точное - с разрешением менее 5 нм. Манипуляторы представляют собой микропинцеты различной конфигурации, обеспечивающие микросборку, манипуляцию и анализ частиц размером до 500 нм.



Профессор Массачусетского технологического института Мартин Калпеппер собрал наноманипулятор HexFlex почти что из подручных материалов.

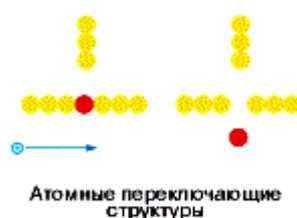


Упрощение конструкции позволило умельцу создать самый маленький в мире наноманипулятор – диаметром менее миллиметра.

# Приборы на основе индивидуальных молекулярных структур

## 1. Атомные переключающие структуры

Японские учёные разработали новое семейство цифровых переключающих приборов на атомных и молекулярных шнурах. Базовая ячейка (**атомное реле**) состоит из атомного шнура, переключающего атома и переключающего электрода. Общий размер составляет менее 10 нм, а рабочие частоты  $\sim 10^{12}$  Гц.

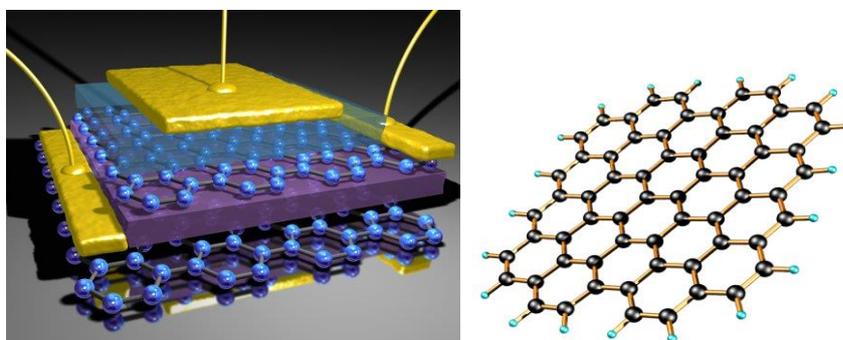


Приложенное к переключающему электроду электрическое поле смещает переключающий атом из атомного шнура, и реле переходит в состояние выкл. Теоретически показано, что зазор в атомном шнуре величиной 0,4 нм является достаточным, чтобы прервать движение по нему электронов.

Для создания атомных реле требуется уникальный сканирующий туннельный микроскоп, обеспечивающий прецизионную манипуляцию атомами.

## 2. Графеновый транзистор

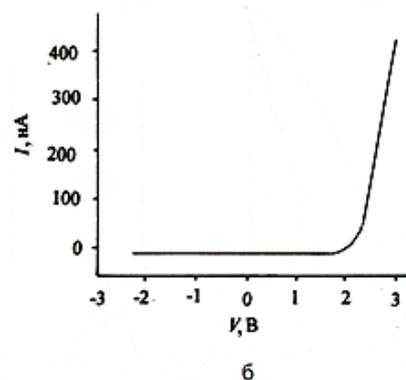
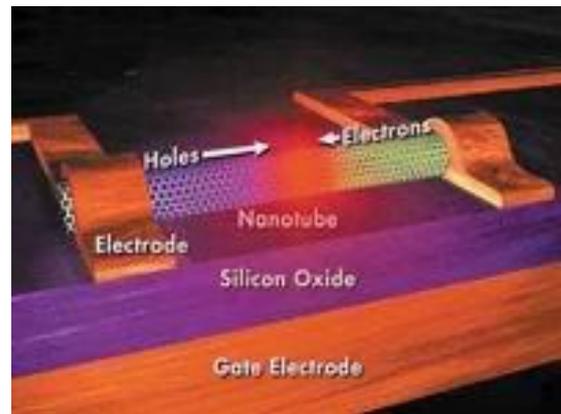
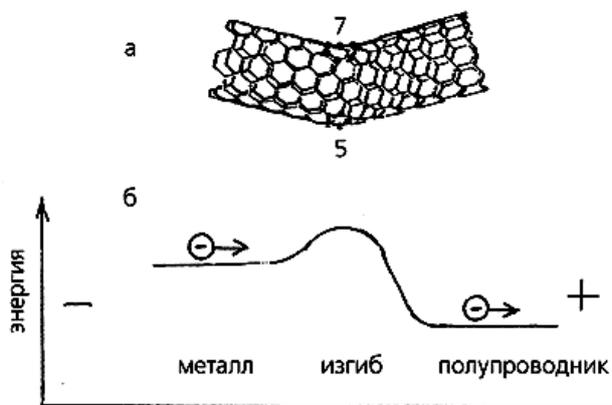
Это управляемый туннельный диод, в котором электроны от слоя к слою графена туннелируют сквозь слой диэлектрика.



Прибор может быть изготовлен в виде небольших устройств (60 атомов в ширину), рассеивает мало энергии, имеет высокие скорости переключения, работает при комнатных температурах.

### 3. Диоды из углеродных нанотрубок

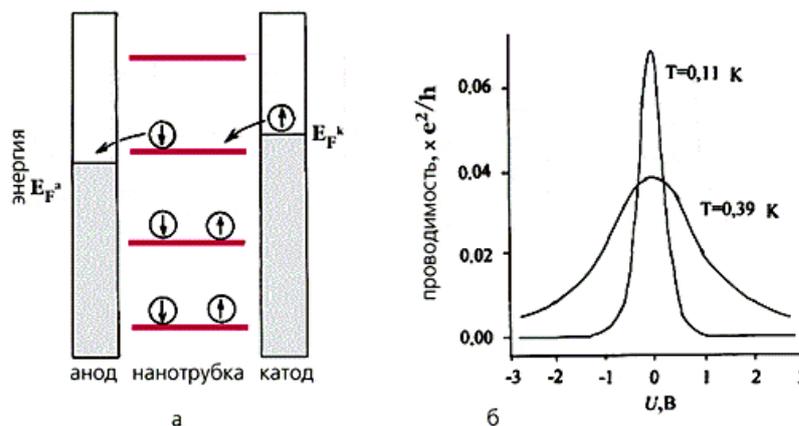
Если один углеродный шестиугольник в углеродной нанотрубке (УНТ) заменить, например, на пятиугольник, трубка изогнётся. С изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси УНТ меняется и её электронный спектр, положение  $E_F$ ,  $E_g$  и т.п. Так что слева от изгиба УНТ должна быть металлической, а справа - полупроводниковой, причём с разными уровнями Ферми! Значит, изогнутая УНТ – это **молекулярный гетеропереход** металл-полупроводник. Эту задачу решила фирма General Electric.



Отметим, что большой ток не нагревает трубку настолько, насколько он разогревает медный провод. Это вызвано отсутствием дефектов на пути электронов в кристаллической структуре. К тому же теплопроводность нанотрубок почти вдвое превышает теплопроводность алмаза.

#### 4. Полевые транзисторы из углеродных нанотрубок

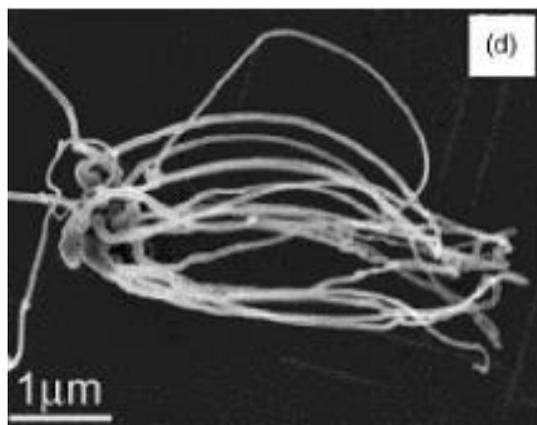
Если положить **металлическую УНТ** на два электрода, у которых энергии Ферми  $E_F$  близки к одному из её уровней проводимости (энергии молекулярных орбиталей с расстоянием между ними  $\sim 1$  мэВ, **при температуре ниже 1 К** электроны не могут прыгать с уровня на уровень), и подать напряжение, то по УНТ потечёт туннельный ток.



Если же внешним электрическим полем сместить уровни энергии УНТ относительно  $E_F$  электродов, то ток перестанет течь. На ВАХ проводимость будет иметь пик именно при том напряжении, при котором уровни совпадают и наблюдается туннелирование.

#### 5. Нанопровода из углеродных нанотрубок

Длинные УНТ могут быть использованы в нанoeлектронных устройствах в качестве молекулярных проводов.



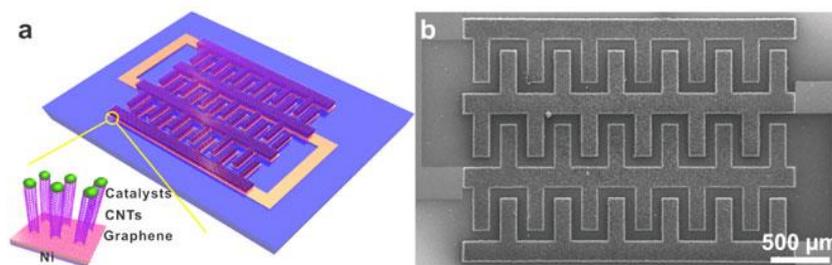
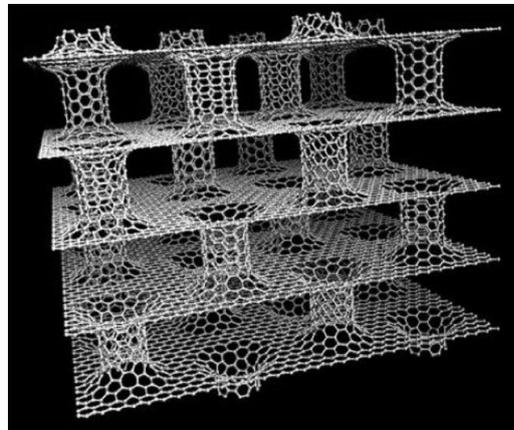
Исследования свойств УНТ обнаружили квантовую природу переноса заряда: в УНТ электронная проводимость не зависит ни от её длины, ни от толщины и равна **кванту проводимости**:  $(2e^2/h) = 12,9 \text{ КОМ}^{-1}$

Это предельное значение проводимости для свободного переноса по всей длине проводника делокализованных электронов. Плотность такого тока при комнатной температуре  $J \sim 10^7 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ , что на два порядка превосходит  $J$  в сверхпроводниках!

Кроме того, в контакте с двумя сверхпроводящими электродами при  $T \sim 1 \text{ К}$  УНТ сама становится сверхпроводником.

## 6. Суперконденсатор

Прибор состоит из двух нанокompозитных плёнок (композит графен + УНТ), разделённых полимером или жидким электролитом. При этом плёнки служат одновременно электродами и коллекторами тока.

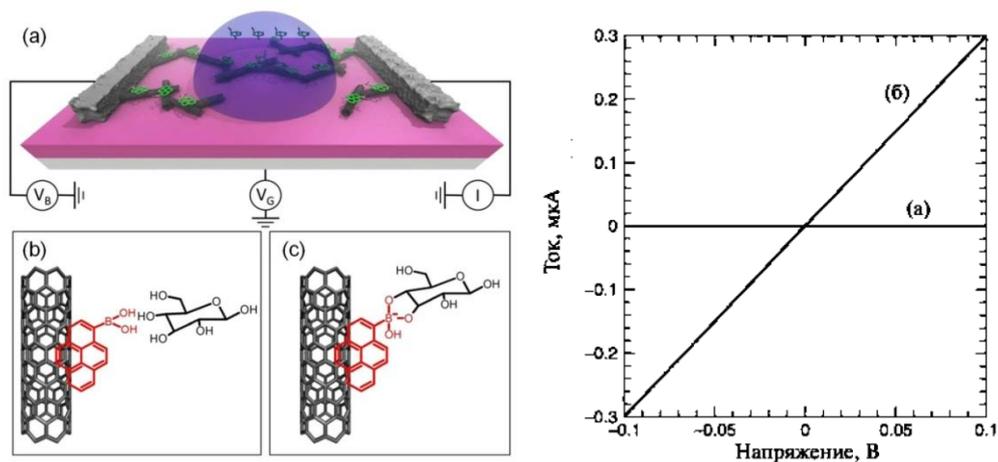


*СТМ-скан напечатанного материала*

Такие устройства позволяют запасти в два раза больше энергии на единицу объема, чем традиционные алюминиевые конденсаторы.

## 7. Датчики веществ

Одностенные нанотрубки являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах. При адсорбции на поверхности нанотрубки молекул её электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут изменяться. Полевой транзистор, сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является детектором с ультравысокой чувствительностью.

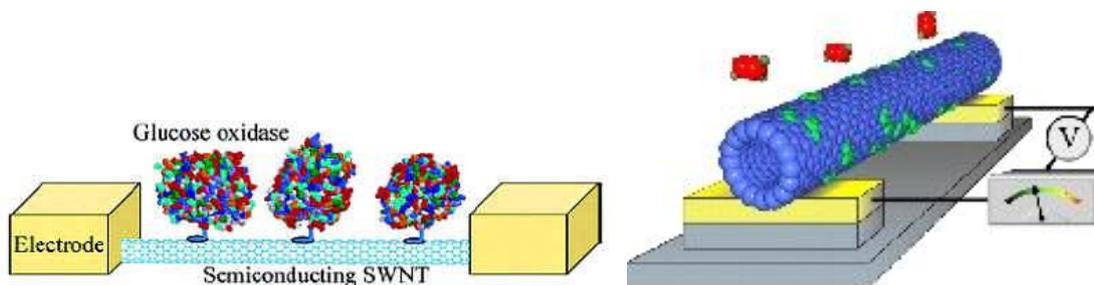


Справа зависимость тока от напряжения для полевого транзистора на отдельной нанотрубке: до (а) и после (б) воздействия газообразного  $\text{NO}_2$ .

На основе транзисторов из углеродных нанотрубок группа ученых из США создала очень чувствительный электронный датчик, способный обнаружить предельно низкие концентрации глюкозы. Когда созданная структура помещается в раствор, содержащий глюкозу, молекулы глюкозы образуют на поверхности нанотрубок пару ковалентных связей с *пиреном борной кислоты*. За счет явления, известного, как рассеяние носителей (электронов и дырок проводимости), созданное соединение препятствует прохождению свободных носителей заряда через углеродную нанотрубку. В результате сопротивление цепи увеличивается, а значит, уменьшается полный ток, проходящий через устройство. Поскольку датчик состоит из тысяч одинаковых цепей, падение тока зависит от концентрации молекул глюкозы в растворе. Чем она выше, тем больше цепей прекращают проводить электрический ток. Таким образом, по падению тока можно сделать однозначные выводы о концентрации молекул глюкозы в растворе.

Поскольку устройство вполне может обнаружить глюкозу в человеческой слюне, по мнению исследователей, такие датчики могут стать реальной альтернативой обычным глюкометрам, работающим на основе образца крови.

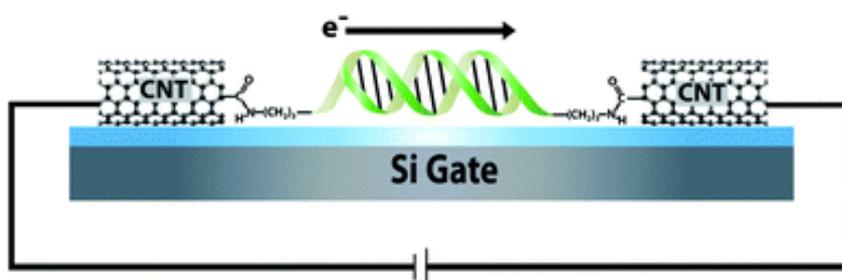
Другой тип такого датчика основан на прямом контакте двух электродов через нанотрубку: проводимость нанотрубки меняется при осаждении на неё определённых молекул.



## 8. ДНК-анализатор

Химическая модификация молекул ДНК, в особенности – метилирование цитозиннуклеотидов в составе ДНК, представляет собой один из главных механизмов, с помощью которых клетки активируют и дезактивируют работу определенных генов.

Исследователи из США решили исследовать особенности метилирования ДНК. Разработанная методика заключается в том, что первоначально в одностенной углеродной нанотрубке протравливается зазор, после чего в этот зазор помещается одностебельная ДНК, которая прикрепляется к двум концам разорванной нанотрубки; на завершающем этапе полученная система подключается к источнику электрического тока.



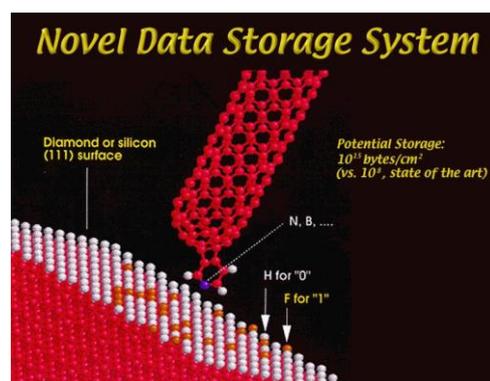
Измеряя силу тока, протекающего по системе нанотрубка-ДНК, исследователи обнаружили, что они могут определять моменты метилирования нити ДНК в режиме реального времени.

## 9. Алмазная память

Модель высокоплотной памяти разработана в NASA. Схема устройства проста и состоит из зонда и алмазной поверхности. Зонд представляет собой углеродную нанотрубку, заканчивающуюся полусферой  $C_{60}$ , к которой крепится молекула  $C_5H_5N$ . Алмазная поверхность покрывается монослоем атомов водорода. Некоторые атомы водорода замещаются атомами фтора.

При сканировании зонда вдоль алмазной поверхности, покрытой монослоем адсорбата, молекула  $C_5H_5N$ , согласно квантовым моделям, способна отличить адсорбированный атом фтора от адсорбированного атома водорода.

Поскольку на одном квадратном сантиметре поверхности помещается  $\approx 10^{15}$  атомов, то плотность записи достигает  $\approx 10^5$  GB/cm<sup>2</sup>.



## Басня про Людей:

В начале двадцатого века один шотландский фермер возвращался домой и проходил по болотистой местности. Вдруг он услышал крики о помощи. Прибежав на крик, он увидел мальчика, которого засасывала болотная жижа. Фермер быстро срубил толстый сук и вытащил мальчика.

— Пойдем ко мне в дом, — предложил ему фермер. — Тебе надо успокоиться, высушиться и согреться.

— Нет-нет, — мальчик покачал головой, — меня папа ждет. Он очень волнуется, куда я пропал. И мальчик убежал.

Утром, фермер увидел, что к его дому подъехала богатая карета, запряженная роскошными породистыми скакунами. Из кареты вышел богато одетый джентльмен и спросил:

— Это вы вчера спасли жизнь моему сыну?

— Да, я, — ответил фермер.

— Сколько я вам должен?

— Не обижайте меня, господин. Вы мне ничего не должны. Я поступил так, как должен был поступить нормальный человек.

— Нет, я не могу оставить это просто так, потому что мой сын мне очень дорог. Назовите любую сумму, — настаивал посетитель.

— Я больше ничего не хочу говорить на эту тему. До свидания.

Фермер повернулся, чтобы уйти. И тут на крыльцо выскочил его сынишка.

— Это ваш сын? — спросил богатый гость.

— Да, — с гордостью ответил фермер, поглаживая мальчика по головке.

— Давайте сделаем так. Я возьму вашего сына с собой в Лондон и оплачу его образование. Если он так же благороден, как и его отец, то ни вы, ни я не будем жалеть об этом решении.

Прошло несколько лет. Сын фермера закончил школу, потом — медицинский университет, и вскоре его имя стало всемирно известно, как имя человека, открывшего пенициллин. Его звали Александр Флемминг.

Перед самой войной в одну из богатых Лондонских клиник поступил с тяжелой формой воспаления легких сын того самого джентльмена. Как вы думаете, что спасло его жизнь в этот раз? Да, пенициллин, открытый Александром Флеммингом.

Имя богатого джентльмена, давшего образование Флеммингу, было Рандольф Черчилль. А его сына звали Уинстон Черчилль, который впоследствии стал премьер-министром Англии.

Уинстон Черчилль как-то сказал: «Сделанное тобой к тебе же и вернется».