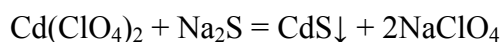
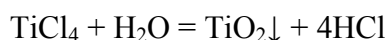


Лекция № 9**ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Для этого класса материалов характерно как получение наночастиц (типа CdS, CdSe, InP и др.), так и гетероструктур (сверхрешеток) на основе соединений $A^{III}B^V$ (типа AlGaAs–GaAs, InAs–GaAs и др.), а также пористого кремния. Полупроводниковые наночастицы синтезируются коллоидными методами, гидролизной обработкой, газофазными методами (включая лазерное испарение) и др. Например, наночастицы сульфида кадмия осаждаются из растворов сульфида натрия и хлората кадмия:



При этом рост частиц CdS регулируется за счет контролируемого прерывания реакции. Нанооксид титана образуется при гидролизе тетрахлорида титана:



Получение наночастиц высокой чистоты с гарантированными размерами и узким распределением по размерам (т. е. практически монодисперсных) требует строгого соблюдения условий реакции и предотвращения поверхностных загрязнений. Так, наночастицы селенида кадмия среднего размера ($4,5 \pm 0,3$) нм синтезируются растворением диметилкадмия ($Cd(CH_3)_2$) и порошков селена в трибутилфосфине; образующийся раствор инъецируется в нагретый до температуры 340 – 360 °С оксид триоктилфосфина. Это поверхностно-активное вещество (сурфактант), с одной стороны, препятствует агрегации наночастиц, а с другой стороны – пассивирует их поверхность, защищая от окисления и т. д. Кристаллизация CdSe начинается при температуре 280 – 300 °С. Различные добавки в растворитель могут приводить к кристаллизации не только округлых наночастиц, но и стержневидных нанокристаллов. Длительность нагрева составляет от нескольких минут до нескольких часов. Наночастицы осаждаются при добавлении метанола в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь, которая затем подвергается центрифугированию и сушке в азоте. За один опыт в лабораторных условиях удается получить порцию наночастиц массой от сотни миллиграммов до нескольких граммов.

На рис. 9.1 показана типичная схема установки для выращивания гетероструктур (сверхрешеток) на основе соединений $A^{III}B^V$ методом молекулярно-лучевой (или пучковой) эпитаксии. Испаряемые из эффузионных ячеек соединения и легирующие примеси программно конденсируются на специально подготовленной и обогреваемой подложке. Вакуумный шлюз позволяет менять подложки, сохраняя сверхвысокий вакуум. Вращением подложки обеспечивается однородность состава и структуры напыляемых слоев, индивидуальная толщина которых может составлять от нескольких нанометров до долей микрона.

В данном случае осуществляется ориентированная кристаллизация, т. е. процесс роста, при котором кристаллическая решетка напыляемой пленки закономерно ориентирована относительно кристалла – подложки. Такие пленки называют эпитаксиальными.

Различают гомоэпитаксию (материалы пленок и подложки идентичны) и гетероэпитаксию, когда сочетаются разнородные вещества.

Рост пленок при конденсации из паровой фазы включает несколько элементарных процессов: адсорбцию, поверхностную диффузию, флуктуационное образование зародышей и их рост. Различают три механизма роста. Механизм по Фольмеру–Веберу предполагает зарождение изолированных трехмерных островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной пленки (рис. 9.2). По механизму Франка–Ван дер Мерве рост пленки начинается с образования двумерных зародышей и происходит за счет последовательного наращивания моноатомных слоев (рис. 9.3).

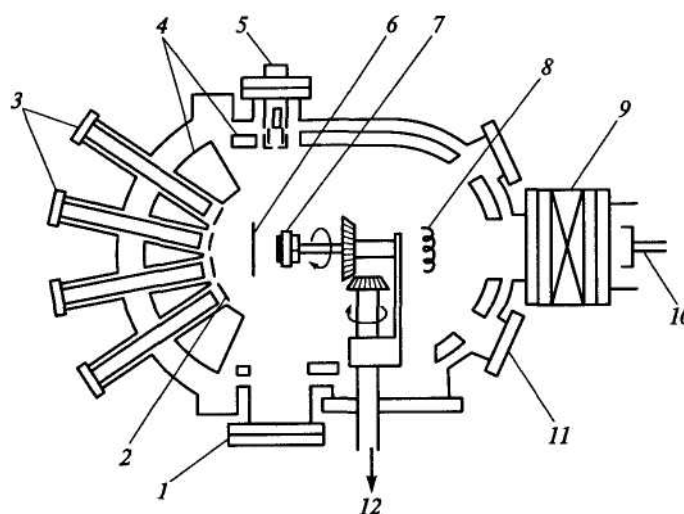


Рис. 9.1. Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии (вид сверху):
 1 - экран; 2, 3 - соответственно заслонки и фланцы эффузионных ячеек; 4 - экраны;
 5 - дифрактометр; 6 - заслонка; 7 - подложка на вращающемся держателе; 8 - ионизационный индикатор; 9 - шлюзовой клапан; 10 - вакуумный шлюз для смены образцов;
 11 - смотровое окно; 12 - двигатель для вращения подложки

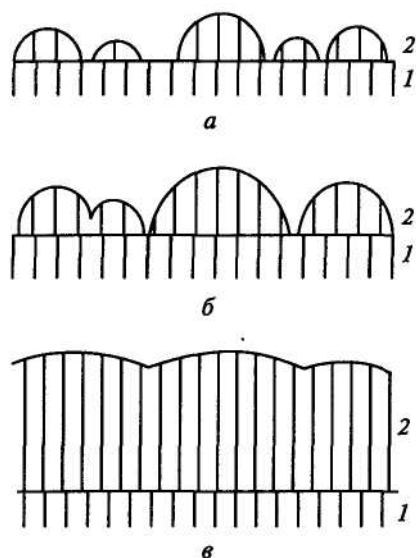


Рис. 9.2.
 Морфологические изменения при росте пленок по механизму Фольмера-Вебера (схема последовательных стадий а – в перехода от островковой к сплошной структуре):
 1 - подложка; 2 - пленка

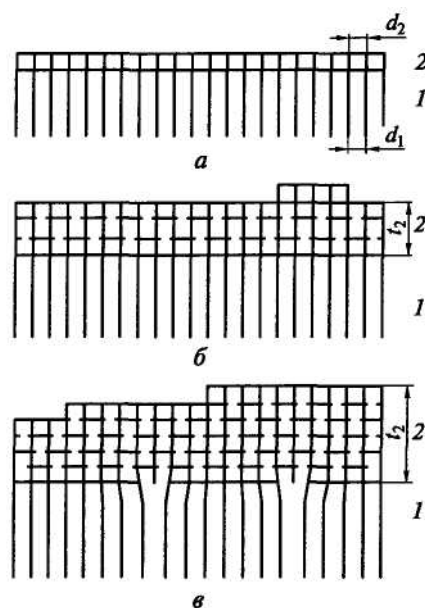


Рис. 9.3.

Схема, иллюстрирующая рост пленки по механизму Франка–Ван дер Мерве:
а, б - межплоскостные расстояния для сопрягающихся плоскостей пленки и подложки равны, толщина пленки меньше критической;
в - межплоскостные расстояния не равны, толщина пленки больше критической; показано образование дислокаций несоответствия;
 1 - подложка; 2 - пленка

Согласно механизму Крастанова–Странского (рис. 9.4) предполагается на начальной стадии двухмерное образование зародыша, а затем возникновение трехмерных островков

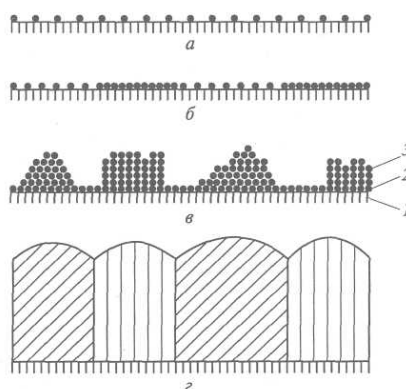


Рис. 9.4. Схема структурно-морфологических превращений пленок при механизме роста по Крастанову–Странскому:

а, б - образование слоев; *в* - образование островков; *г* - поликристаллическая пленка
 (1 - подложка; 2 - монослойное покрытие; 3 - островки)

Реализация этих механизмов зависит от многих факторов - сопряжения периодов кристаллических решеток пленки и подложки, уровня диффузионных процессов и взаимной растворимости в этой паре, условий эксперимента и т.д. Для гетероэпитаксиальных систем, согласованных по периодам решетки, оценить в первом приближении предпочтительность того или иного механизма можно из термодинамических соображений. Слоеое зарождение пленки (т.е. осуществление второго механизма) происходит, если выполняется соотношение

$$\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12} \quad (9.1)$$

где σ_1 - поверхностная энергия подложки; σ_2 - поверхностная энергия пленки; σ_{12} - межфазная энергия границы раздела. Если имеет место обратное соотношение

$$\sigma_1 < \sigma_2 + \sigma_{12} \quad (9.2)$$

то предпочтительнее трехмерное (островковое) зародышеобразование (т.е. реализуется первый механизм).

Третий механизм роста может иметь место в системах, где выполняется соотношение (9.1), но имеется рассогласование по периодам решетки и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины пленки. Таким образом, в начале процесса реализуется слоевое зарождение пленки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем островковый рост оказывается более предпочтительным. В островках происходит релаксация упругих напряжений и снижение уровня упругой энергии.

Представления о механизмах кристаллизации пленок оказались важными при разработке гетероструктур с квантовыми точками. Последние представляют собой нульмерные квантово-размерные образования, в пределах которых движение носителей заряда ограничено в трех направлениях. Процесс формирования таких структур основан на кристаллизации по механизму Крастанова–Странского, когда в процессе роста пленки на подложке сначала происходит рост слоев, но по достижении критической толщины такая ситуация оказывается энергетически невыгодной и минимуму свободной энергии системы будет отвечать формирование на поверхности роста трехмерных островков - квантовых точек.

Кроме молекулярно-лучевой эпитаксии для формирования гетероструктур с квантовыми точками может быть использован метод CVD, а также ионная имплантация. Последняя успешно продемонстрирована на примере систем на основе Si – Ge и других полупроводников. В основе формирования таких структур лежит *самоорганизация радиационных дефектов*, образующихся при ионной имплантации. Так, внедрение ионов Ge^+ в кремниевую подложку, приводит к образованию шероховатостей, а последующий отжиг сопровождается образованием упорядоченных германиевых кластеров, что фиксировалось с помощью атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа и др.

(*Метод CVD* (химическое парофазное осаждение веществ) состоит в том, что исходное вещество испаряется в отдельной камере, а затем переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на выбранную подложку. На рисунке приведена схема установки по получению тонких пленок на выбранную поверхность, которая включает реактор со вращающейся подложкой, емкости для испарения прекурсоров, системы подачи паров прекурсоров, газов носителей, газов реагентов и примесных газов и систему откачки).

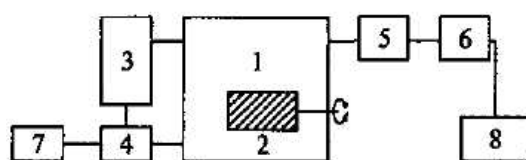


Рис. 9.5. Схема синтеза пленок CVD-методом:

- 1 - реактор;
- 2 - подложка;
- 3 - емкость с карбонилем металла;
- 4 - смеситель паров карбонила;
- 5 - конденсатор паров карбонила;
- 6 - печь доразложения карбонила;
- 7 - баллоны с газами;
- 8 - вакуумный насос откачки

В качестве летучих веществ, например, для получения пленок металла используются летучие карбонилы металлов, металлоцены, дикетонаты металлов, алкильные соединения металлов и галогениды металлов. Процессы разложения исходного соединения определяются, прежде всего, *температурой подложки*, которая обычно подогревается, а также температурой паров и газовой смеси. В области низких температур подложки, например, 130 - 190°C для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 100 - 150°C для $\text{Ni}(\text{CO})_4$ рост пленки определяется в основном скоростью разложения карбониллов (кинетическая область), при температурах $\sim 200^\circ \text{C}$ рост пленки переходит в диффузионную область и замедляется, при более высоких температурах рост пленки прекращается полностью, поскольку прекурсор разлагается в объеме не доходя до подложки. Нагрев подложки, находящейся внутри реактора, может осуществляться за счет пропускания электрического тока или индукционным током высокой частоты, ИК-излучением и т. д. *Температура нагрева летучего прекурсора* в испарителе также сильно влияет на образование пленки, так как обуславливает скорость подачи паров в реактор.

Вторым фактором, определяющим образование пленки, является давление в реакторе и скорость откачки. При увеличении давления разложение карбониллов на поверхности подложки замедляется и рост пленки прекращается, при уменьшении давления и скорости подачи прекурсора рост пленки будет также замедляться. Необходим оптимум, который обеспечивает приток прекурсора и удаление продуктов разложения, например СО.

Третий фактор, обеспечивающий образование пленки, это концентрация исходного металлсодержащего соединения. Увеличение концентрации прекурсора ведет к его разложению уже в объеме реактора и образованию отдельных кластеров металла, как в аэрозольном методе. Разбавление паров прекурсора приводит к снижению скорости образования пленки и ее модифицированию. Наконец, действие каталитических добавок снижает температуру разложения карбониллов и увеличивает скорость их образования.

Метод молекулярного наслаивания состоит в организации поверхностных химических реакций с пространственным и временным разделением. С помощью замещения, например, гидроксильных групп на поверхности окиси алюминия или окиси кремния и на различные анионы, затем на катионы можно создавать нанопленки любой толщины от монослоя атомов до десятка слоев на поверхности.

Нанопленки получаются путем **осаждения и выпаривания** коллоидных растворов. Здесь необходимо иметь в виду, что создание высокоорганизованной пленки вступает в противоречие с ее прочностью. Пленки, полученные по принципу свободного падения кластеров типа падения апельсинов на подложку, получаются организованными, но непрочными, а попытки связать кластеры лигандами и сделать пленку достаточно прочной приводят к потере ее организации.

Эффективным методом получения нанопленок служит **технология Ленгмюра–Блоджетт**. Этот метод был предложен более чем пятьдесят лет назад лауреатом Нобелевской премии (1932) Ленгмюром еще в 1920 г. и развит его коллегой Блоджетт в 1935 г. На поверхности воды формируется монослой ПАВ, в который могут входить ионы металлов и их комплексы. В пленку можно включить также и нанокластеры. Затем с помощью ванн Ленгмюра–Блоджетт пленки с поверхности жидкой фазы переносят на твердую поверхность. В результате получают организованные нанопленки с регулируемым числом молекулярных слоев. Процесс получения пленок показан на рис. 9.6. На поверхность воды впрыскивается раствор амфифильного соединения (ПАВ). Количество вещества подбирается так, чтобы площадь его монослоя не превысила площадь рабочей поверхности ванны Ленгмюра. Затем с помощью плавучего барьера задается поверхностное давление, для того чтобы перевести монослой в жидкокристаллическое состояние, которое необходимо для его переноса на твердую подложку. Это давление регистрируется специальными весами. Далее с помощью микрометрической подачи подложка опускается или поднимается сквозь монослой со скоростью от см/мин до см/сек.

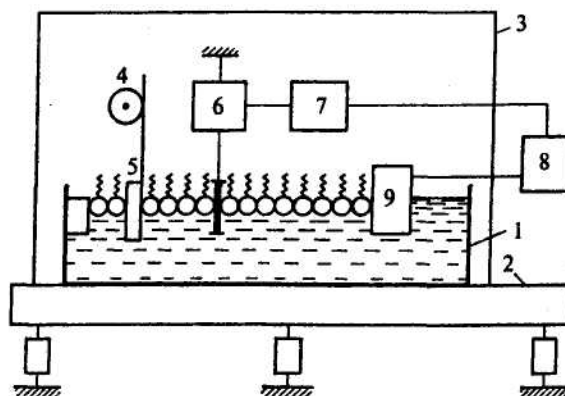


Рис. 9.6. Схема устройства для нанесения на твердую подложку пленок Ленгмюра–Блоджетт:

1 - ванна; 2 - станина на амортизаторах; 3 - прозрачный защитный кожух; 4 - механизм подъема и опускания подложек (S); 6 - весы для измерения поверхностного давления; 7 - схема управления мотором; 8 - мотор, управляющий подвижным барьером (9)

Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически сдвигается влево так, чтобы сохранить давление на пленку. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и pH раствора, поверхностного давления и скорости подачи подложки.

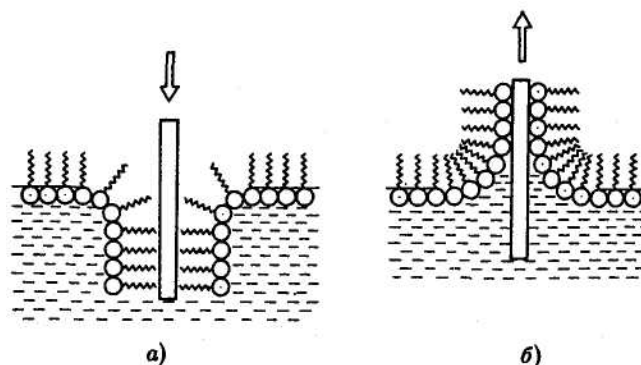


Рис. 9.7. Получение монослоев X- (а) и Z-типа (б) по Ленгмюру и Блоджетт

В зависимости от направления движения подложки сквозь монослой получается пленка Л–Б с различной молекулярной ориентацией. При движении подложки вниз, рис. 9.7а на твердой гидрофобной поверхности формируется монослой с ориентированными к подложке гидрофобными хвостами ПАВ, который образует структуру X-типа, при движении гидрофильной подложки вверх (рис. 9.7б) формируется мультислой, называемый структурой Z-типа. Поочередное прохождение подложки сквозь монослой сверху вниз и снизу вверх дает мультислой Y-типа, аналогичный по структуре липидным слоям биологических мембран. Возможно получение как мономерных, так и полимерных пленок Л–Б. В случае полимерных пленок возможно применение трех вариантов: формирование монослоев полимеров на поверхности жидкости и их перенесение на твердую подложку, формирование монослоев из мономеров с последующей полимеризацией, а затем перенесение на твердую подложку и формирование монослоев из мономеров, перенесение их на твердую подложку, а затем полимеризация в пленке Л–Б.