



# МИР электроники

В.К. Неволин

Зондовые  
нанотехнологии  
в электронике

Издание 2-е, исправленное

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2014

**Неволин В.К.**

**Зондовые нанотехнологии в электронике**

Издание 2-е, исправленное

Москва: Техносфера, 2014. – 176с. ISBN 978-5-94836-382-0

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.

Предназначена для студентов старших курсов, аспирантов и молодых ученых, желающих познакомиться с новым научным направлением и попробовать свои силы в развитии технологии XXI века.

© 2014, В.К. Неволин

© 2014, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-382-0

# Содержание

<b>Предисловие автора</b> .....	5
<b>Введение</b> .....	8
Литература.....	12
<b>Глава 1. Зондовая микроскопия и нанотехнология</b> .....	15
1.1. Зондовые микроскопы для технологических приложений.....	16
1.2. Зондовая микроскопия углеродных нанотрубок.....	26
1.2.1. Атомная структура углеродных нанотрубок.....	29
1.2.2. Методы селекции углеродных нанотрубок по размерам, форме, тонкой структуре.....	37
1.3. Зондовая нанотехнология: взгляд на развитие.....	41
Литература.....	46
<b>Глава 2. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов формирования наноразмерных структур с помощью проводящего зонда</b> .....	49
2.1. Физико-химические эффекты в зондовой нанотехнологии.....	50
2.2. Концепция зондовой нанотехнологии в газовых и жидких средах.....	55
2.3. Контактное формирование нанорельефа поверхности подложек.....	64
2.4. Бесконтактное формирование нанорельефа поверхности подложек.....	68
2.5. Локальная «глубинная» модификация полупроводниковых подложек.....	69
2.6. Локальная электродинамическая модификация поверхности подложки.....	74
2.7. Межэлектродный массоперенос с нанометровым разрешением.....	78
2.8. Модификация свойств среды в зазоре между проводящим зондом и подложкой.....	83
2.9. Электрохимический массоперенос.....	90
2.10. Массоперенос с помощью газовой среды.....	92

2.11. Локальное анодное окисление.....	94
2.12. Тепловой эффект в устройствах вакуумной микро- и нанoeлектроники.....	97
Приложение.....	101
Литература.....	104
<b>Глава 3. Зондовые нанотехнологии создания элементной базы нанoeлектроники.....</b>	<b>109</b>
3.1. Квазиодномерные проводники как активные элементы нанoeлектроники.....	110
3.2. Зондовое формирование полимерных микропроводников.....	122
3.3. Методы формирования металлических квазиодномерных микроконтактов на подложках.....	130
3.4. Создание элементов металлической нанoeлектроники.....	135
3.5. Нанотранзисторы на основе углеродных нанотрубок. Инверторы.....	142
3.5.1. Метод приготовления проводников на основе пучка углеродных нанотрубок.....	142
3.5.2. Репозиционирование и модифицирование углеродных нанотрубок на подложках.....	147
3.5.3. Исследование характеристик макетов нанотранзистора и инвертора на основе углеродных нанотрубок.....	152
3.6. Углеродная нанoeлектроника.....	156
3.7. Локальное анодное окисление пиролитического графита.....	163
Литература.....	166
<b>Заключение.....</b>	<b>172</b>

## 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), в настоящее время Национальный исследовательский 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 г. 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 г. был построен сканирующий туннельный микроскоп, предназначенный для технологических исследований. В 1988 г. получены первые в стране результаты по бесконтактной модификации металлических подложек, а в 1989 г. — результаты по формированию квазиодномерных структур в диэлектрических средах. В 1992 г. созданы дискретные элементы с перестраиваемыми нелинейными проводящими свойствами. В 1993 г. построены технологические туннельные микроскопы ТТМ-2, совмещенные с оптическими устройствами. На этих микроскопах получены значительные экспериментальные результаты, явившиеся основой ряда кандидатских и докторской диссертаций. Эти микроскопы до сих пор успешно противостоят студентам в лабораторных рабо-

тах, позволяя им наблюдать атомную структуру поверхности пиролитического графита.

В марте 1999 г. был создан учебно-научный центр «Зондовая микроскопия и нанотехнология» при непосредственном участии компании «НТ-МДТ» (генеральный 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 г. создан центр коллективного пользования «Нанотехнологии в электронике», оснащенный четырьмя атомно-силовыми микроскопами линии Solver и восемью учебными зондовыми микроскопами Nanoeducator. За последнее время в центре созданы экспериментальные образцы элементов наноэлектроники на основе углеродных нанотрубок, в том числе нановаристоры, нанотранзисторы, инверторы.

В центре коллективного пользования будет поддерживаться 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 г. (М.: МИЭТ, 1996. 91 с.). 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.

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

**К. Прутков**

## Введение

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 (ЗНТ) 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: 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-, электроно- 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 г. Г. Биннигом и Г. Рорером, сотрудниками швейцарского филиала фирмы ИВМ, 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. Зонд СТМ 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 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 туннель-

ного 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].

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  $\sim 10$ — $30$  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 ЗНТ (рис. 1.В)). Зондовые микроскопы позволяют, используя результаты традиционных технологий, продвинуться к созданию уникальных функциональных нанообъектов, в том числе элементов нанoeлектроники (полагаем, что электронные и ионные литографы и технологические устройства, использующие пучки заряженных частиц, применяются в традиционной 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 нанообъектов, агрессивных для окружающей природы.

В конце 90-х гг. 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. параграф 3.4). Элементная база на основе лигандных кластеров, по-видимому, сделает возможным создание интегральных схем, работающих, в частности, на основе эффекта дискретного

одноэлектронного 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.



Рис. 1.В. Развитие нанотехнологий в электронике

## 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.

4. Пат. США 4343993. Aug.4, 1982. Scanning tunneling microscope / G. Binning, 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. Куйейн Ф. Вакуумное туннелирование, новая методика в микроскопии // Физика за рубежом. — М.: 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. Кук 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; Он же. 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., Аликперов 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 technology // 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. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М.: Техносфера, 2004.
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.
22. Scanning tunneling engineering / G. Schneider, S. Hameroff, M. Voelker a. o. // *J. of Microsc.* — 1988. — Vol. 152. — No. 2. — P. 585—596.
23. Рамбиди Н. Г., Замалин В. Н. Молекулярная микроэлектроника: физические предпосылки и возможные пути развития // *Поверхность. Физика, химия, механика*. — 1986. — No. 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.

# 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 действия, 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 он, как правило,