



Министерство образования и науки Республики Казахстан
Костанайский социально-технический университет
имени академика Зулхарнай Алдамжар

Джаманбалин К.К.

Методы получения и исследования квантово-размерных структур



Учебно-методическое пособие

Костанай, 2015

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Костанайский социально-технический университет
имени академика Зулхарнай Алдамжар

Джаманбалин К.К.

**Методы получения и исследования
квантово-размерных структур**

Учебно-методическое пособие

Костанай

2015

УДК 661.681.(075.8)

ББК 24.74 я73

Д 40

Учебно-методическое пособие «Методы получения и исследования квантово-размерных структур» рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании кафедры «Физика и информационные технологии», протокол № 11 от " 28 июня 2015г.

Рецензент:

Доктор технических наук, профессор Баймухамедов М.Ф.

Джаманбалин К.К.

Д 40 Методы получения и исследования квантово-размерных структур. Учебн.-метод. пособие / К.К.Джаманбалин. – Костанай: КСТУ им. акад. З.Алдамжар, 2015. – 71 с.

ISBN 978-601-7125-71-4

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов и магистрантов Костанайского социально-технического университета имени академика Зулхарнай Алдамжар специальности: 6M060400 – физика, 6M070400 – вычислительная техника и программное обеспечение.

Учебно-методическое пособие составлено на основе курса лекций: «Перспективы кремниевой наноэлектроники», «Новые интеллектуальные материалы» в Костанайском социально-техническом университете имени академика Зулкарнай Алдамжар. В нем рассмотрены физические аспекты квантовой наноэлектроники, проблемы получения новых интеллектуальных наноматериалов и создания приборных структур на их основе. На понятийном уровне изложены физические основы квантово-размерных эффектов в наноструктурах, кремниевые и углеродные нанотрубки, являющиеся перспективными материалами для разнообразных применений в наноэлектронике.

УДК 661.681.(075.8)

ББК 24.74 я 73

ISBN 978-601-7125-71-4

© КСТУ им. академика З. Алдамжар, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1.

Введение в нанотехнологию	5
История развития нанотехнологии.....	6

Лекция 2.

Физические основы наноэлектроники	9
Основные идеи и принципы квантовой механики.....	9
Постулаты Бора.....	10
Законы фотоэффекта.....	12
Корпускулярно-волновой дуализм, соотношение неопределенностей.....	12
Уравнение Шредингера.....	13

Лекция 3.

Квантовые эффекты в наноразмерных структурах.....	15
Параметры квантово-размерных систем: квантовые точки, квантовые проволоки, квантовые ямы.....	18

Лекция 4.

Направления развития нанотехнологии.....	20
Основные производственные процессы получения наноматериалов.....	20
Практическое применение нанотехнологий.....	20

Лекция 5.

Новые интеллектуальные материалы - фуллерены и углеродные нанотрубки.....	23
--	----

Лекция 6.

Кремниевые нанотрубки на основе хризотил-асбеста.....	31
Свойства хризотил-асбеста, биологических и углеродных наноматериалов.....	33

Лекция 7.

Методы математического анализа квантово-размерных структур.....	36
Фурье анализ.....	36
Фрактальный анализ.....	36
Вейвлет анализ.....	37
Сравнительные возможности по созданию квантово-размерных структур разными методами.	
Сравнение методов математического анализа.....	40

Лекция 8.

Методы анализа структуры, состава структур и анализ проявления ими квантово-размерных свойств.....	42
---	----

Основы сканирующей зондовой микроскопии.....	43
Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).....	43
Атомно-силовая микроскопия (АТМ).....	46
Электросиловая микроскопия (ЭСМ).....	50
Лекция 9.	
Методы формирования упорядоченных наноструктур.....	52
Молекулярно-лучевая эпитаксия.....	52
Теоретические подходы к анализу самоорганизации квантово-размерных структур.....	53
Механизм Франка-Ван дер Мерее.....	56
Механизм Фольмера-Вебера.....	56
Механизм Странского-Крастанова.....	56
Лекция 10.	
Зонная структура в кристаллах с квантовыми точками и квантовыми ямами.....	58
Лекция 11.	
Самоорганизация квантово-размерных структур.....	63
Ионный синтез для объемных наноразмерных электронных структур.....	65
Заключение	69

Лекция 1

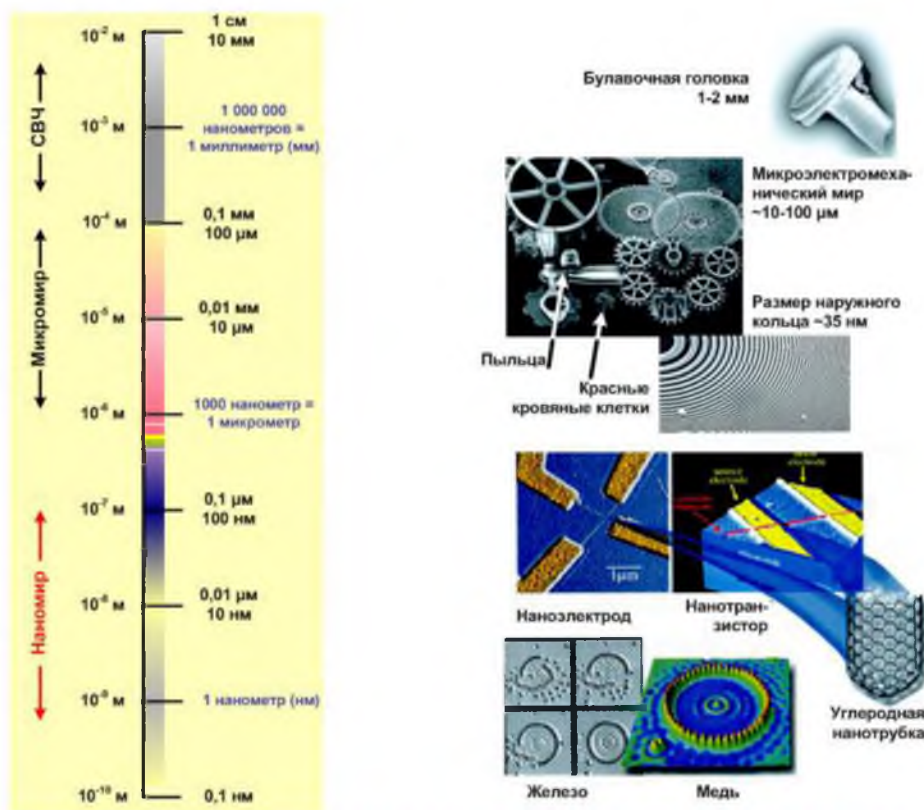
Введение в нанотехнологию

Окружающий нас мир вещей и механизмов в своем преобладающем большинстве является продуктом метровой технологии.

Переход к широкомасштабной миллиметровой технологии состоялся в середине XX в. и был обусловлен возникновением промышленной электроники. Примером настоящего чуда миллиметровой технологии явилась вакуумная лампа. Последующее сокращение размеров оперируемого пространства в 1000 раз привело нас в мир твердотельной микротехнологии.

Несмотря на столь разительный успех микротехнологии, несмотря на практически полное отличие как микропродуктов, так и способов их изготовления от изделий метровой технологии, обе промышленные схемы объединяет общность классических законов, определяющих их работу, таких, например, как закон Ома, который одинаково справедлив и для бытового электронагревателя, и для интегральной микросхемы. Таким образом, все технологии – от метровой до микрометровой – могут быть объединены одним словом – классические.

Это «золотое правило» начинает нарушаться при размерах, составляющих десятые доли микрометра. За этой гранью начинается территория, подвластная квантовым законам, в которых проявляет себя волновая природа электрона. И это именно та территория, на которой предстоит осуществляться нанотехнологии. Что же нас ожидает, когда микронный размер будет уменьшен в 1000 раз? Первый ответ можно дать сразу: в этой области не работают законы классических технологий, обсужденные выше. И с этой точки зрения нанотехнология является квантовой. Второй ответ тоже очевиден: мы переходим от сплошных веществ классических технологий к атомно-структурным веществам квантовой нанотехнологии. Третий ответ: человечество вступает в «производственную» область, в которой исчезает грань между живой и неживой природой.



Один нанометр – это магическая точка на шкале размеров

История развития нанотехнологии

1905 год. Швейцарский физик Альберт Эйнштейн опубликовал работу, в которой доказывал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нанометр.

1931 год. Немецкие физики Макс Кнолл и Эрнст Руска создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты.

1959 год. Американский физик Ричард Фейнман впервые прочел лекцию на годичном собрании Американского физического общества, которая называлась «Полно игрушек на полу комнаты». Он обратил внимание на проблемы миниатюризации, которая в то время была актуальна и в физической электронике, и в машиностроении, и в информатике. Эта работа считается некоторыми основополагающей в нанотехнологии, но некоторые пункты этой лекции противоречат физическим законам.

1968 год. Альфред Чо и Джон Артур, сотрудники научного подразделения американской компании Bell, разработали теоретические основы нанотехнологии при обработке поверхностей.

1974 год. Японский физик Норио Танигучи на международной конференции по промышленному производству в Токио ввел в научный оборот слово "нанотехнологии". Танигучи использовал это слово для описания сверхтонкой обработки материалов с нанометровой точностью, предложил называть ним механизмы, размером менее одного микрона. При этом были рассмотрены не только механическая, но и ультразвуковая обработка, а также пучки различного рода (электронные, ионные и т.п.).

1982 год. Германские физики Герд Бинниг и Генрих Рорер создали специальный микроскоп для изучения объектов наномира. Ему дали обозначение СЗМ (Сканирующий зондовый микроскоп). Это открытие имело огромное значение для развития нанотехнологий, так как это был первый микроскоп, способный показывать отдельные атомы (СЗМ).

1985 год. Американский физики Роберт Керл, Хэррольд Крото и Ричард Смэйли создали технологию, позволяющую точно измерять предметы, диаметром в один нанометр.

1986 год. Нанотехнология стала известна широкой публике. Американский футуролог Эрк Дрекслер, пионер молекулярной нанотехнологии, опубликовал книгу «Двигатели созидания», в которой предсказывал, что нанотехнология в скором времени начнет активно развиваться, постулировал возможность использовать наноразмерные молекулы для синтеза больших молекул, но при этом глубоко отразил все технические проблемы, стоящие сейчас перед нанотехнологией. Чтение этой работы необходимо для ясного понимания того, что могут делать наномашинны, как они будут работать и как их построить.

1989 год. Дональд Эйглер, сотрудник компании IBM, выложил название своей фирмы атомами ксенона.

1998 год. Голландский физик Сеез Деккер создал транзистор на основе нанотехнологий.

В 1986 году Бинниг и Рорер получили нобелевскую премию за разработку «сканирующего туннельного микроскопа».

1. Почему нанотехнологии? Оказывается, многие свойства твердых тел (температура плавления, электропроводность, область прозрачности, магнетизм и др.) при уменьшении кристалла до размеров **10-20 нм и меньше** начинают зависеть от размера частицы. Таким образом, появляется возможность создавать новые материалы не путем изменения химического состава компонентов, а в результате регулирования размеров и формы частиц, составляющих систему.

2. **Наноматериалы** – объекты или композиции объектов, обладающие новыми качествами вследствие уменьшения размеров объекта в одном, двух или трех измерениях до нанометрового масштаба. Подавляющее большинство новых физических явлений в таких материалах происходит из волновой природы электронов, т.е. характерным наномасштабом является длина волны де-Бройля;

3. **Нанотехнологии** – методы получения наноматериалов.

Наука о наносистемах – разделы физики, химии и биологии, изучающие явления в нанобъектах и наноматериалах.

4. Часто в термин нанотехнологии включают также и науку о наносистемах и наноинженерию.

Лекция 2

Физические основы наноэлектроники

Основные идеи и принципы квантовой механики:

Планетарная модель атома.

Спин частицы, принцип Паули.

Корпускулярно-волновой дуализм.

Соотношение неопределенностей Гейзенберга.

Волновая функция, уравнение Шредингера.

Вся живая и не живая материя состоит из атомов, атомы - из атомных ядер и электронных оболочек, а ядра – из протонов и нейтронов. А почему орбитальные электроны не падают на атомное ядро? Такой вопрос возник 1911 году, когда Эрнест Резерфорд предложил планетарную модель атома, построенную по аналогии с устройством Солнечной системы. Роль Солнца в ней выполняет атомное ядро, Роли планет – орбитальные электроны, которые удерживает электростатическое притяжение к ядру, а устойчивость обеих систем обеспечивает центробежная сила. Но при ближайшем рассмотрении оказывается, что в отличие от Солнечной системы планетарная модель атома Резерфорда устойчивостью не обладает.

Проблема: электрон движется с ускорением, следовательно, излучает, следовательно, теряет энергию, следовательно, падает на ядро.

Дело в том, что электрон открыл Джозеф Джон Томсон в 1897 году и к моменту создания планетарной модели атома о нем уже довольно много узнали. В частности, согласно классической электродинамике, электрон, движущийся с ускорением, должен испускать электромагнитное излучение. Если электрон движется по прямой в какой-либо среде, ионизируя ее атомы, то он тормозится ею (отрицательное ускорение) и испускает тормозное излучение. Двигаясь по прямой (например, по окружности), электрон испытывает центростремительное ускорение и испускает (в том числе в вакууме) так называемое синхротронное излучение.

Таким образом, согласно классической физике, орбитальный электрон планетарной модели атома Резерфорда должен терять энергию на излучение, то есть тормозиться и, в конце концов, падать на ядро. Значит, планетарная модель атома неустойчива, и этот недостаток модели Резерфорд исправить не смог. Не ответил он и на другой вопрос: почему атом испускает линейчатый (дискретный) спектр излучения? Вращающийся и постепенно тормозящийся электрон может испускать только излучение с непрерывным спектром.

Постулаты Бора

- *Атомы имеют ряд стационарных состояний соответствующих определенным значениям энергий: $E_1, E_2 \dots E_n$. Находясь в стационарном состоянии, атом энергии не излучает.*

- *В стационарном состоянии атома электроны движутся по стационарным орбитам.*

- *Излучение или поглощение энергии атомом происходит при переходе его из одного стационарного состояния в другое.*

В 1913 году Бор усовершенствовал планетарную модель атома Резерфорда, сформулировав два постулата, которые противоречили классическим законам и представлениям. Он ввел в модель понятие о стационарных круговых орбитах, находясь на которых электроны, хотя и вращаются вокруг ядра, но почему-то не излучают. И значит, не теряют энергию, потому не тормозятся и не падают на ядро. Радиусы r этих орбит определяются соотношением

$$mVr = nh/2\pi, \quad (1)$$

где m – масса электрона, V – его скорость; вся левая часть соотношения – это момент количества движения электрона; n – целое число (1,2,3...), которое было названо главным числом, а h – постоянная величина, введенная Максом Планком, выдвинувшим идею квантования энергии. Соотношение (1) было названо Первым постулатом Бора. С точки зрения классической физики это соотношение выглядит просто как ничем не оправданное квантование момента

количества движения. Однако оказалось, что постулат был придуман Бором гениально: он позволил ответить на вопрос о происхождении дискретного спектра атомного излучения.

Согласно Второму постулату Бора, энергия атома может измениться только при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом изменение энергии атом ΔE происходит строго определенными порциями – квантами:

$$\Delta E = h\nu, \quad (2)$$

где ν - излучаемая (или поглощаемая) частота.

Используя оба постулата, Бор рассчитал спектр излучения атома водорода, который был уже точно измерен и хорошо известен. Совпадение оказалось полным: погрешность не превышала 0,001%. Затем Бор ввел еще один постулат о квантовании проекции момента количества движения и еще одно квантовое число – орбитальное. Это позволило ему количественно объяснить тонкую структуру оптического спектра. Потом он постулировал вначале магнитное (m) квантовое число и объяснил особенности поведения атома в магнитном поле, а затем – квантование собственного момента количества движения электрона (спина) и вычислил значение его магнитного момента. Однако даже после этого признания заслуг Бора неприятие придуманных им постулатов классическими физиками сохранилось. К тому же и сама теория Бора оказалась непоследовательной и даже отчасти противоречивой. Постулированные последовательности квантовых чисел со временем пришлось ограничить специальными запретами (правилами отбора), а в случае с магнитным моментом электрона возникло явное противоречие: его расчетное значение оказалось вдвое меньше экспериментального (правда, ровно вдвое). Причина этой непоследовательности в общем-то очень успешной теории заключалась в том, что, введя в нее совершенно новый принцип квантования, Бор при описании движения частиц продолжал использовать классическую физику, чего делать было нельзя. Об особенностях поведения микрочастиц заговорили только ближе к концу

1920-х годов. Тогда начал появляться новый, радикально отличающийся от классического, способ описания движения элементарных частиц.

Поведение подвижных носителей заряда (электронов и дырок) в наноразмерных структурах определяются квантовыми эффектами, поскольку они не могут быть описанными законами классической физики.

Квантовая механика, в отличие от классической, учитывает двойственную корпускулярно-волновую природу частиц и квантуемость, т.е. скачкообразное, дискретное измерение их многих характеристик.

Законы фотоэффекта

- *Фототок насыщения пропорционален световому потоку, падающему на металл $I_n \sim hv = A + mV^2 / 2$.*
- *Кинетическая энергия фотоэлектронов не зависит от интенсивности падающего света, а зависит от его частоты.*
- *Для каждого вещества существует определенное значение частоты ν_0 , называемое красной границей фотоэффекта.*

При построении теории внешнего фотоэффекта Эйнштейн (1905) предположил, что свет не только испускается и поглощается квантами, но и распространяется как поток особых частиц – фотонов, несущих на себе дискретную порцию энергии, равную $h\nu$. На основе квантовых представлений о свете Эйнштейн объяснил не только фотоэффект, но и другие физические явления, которые не поддавались описанию с точки зрения электромагнитной теории света.

Корпускулярно-волновой дуализм, соотношение неопределенностей:

- *И кванты света, и частицы (электроны) проявляют как свойства частиц, так и свойства волн;*
- *Волновой процесс не определяется в одной точке пространства и в определенный момент времени:*

$$\Delta x \Delta p_x > h$$

$$\Delta E \Delta t > h$$

- соотношение неопределенностей Гейзенберга.

Было также признано то, что свет имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу, поскольку между полной энергией частицы и частотой существует связь (см. ф-лу 2), которая свидетельствует о том, что двойственная природа справедлива не только для фотонов, но для любых других микрочастиц.

Природа волнового процесса?

- Состояние частицы описывается его волновой функцией $\psi(x, y, z, t)$.
- Волновая функция – комплексная величина $\psi = Ae^{i\varphi}$, A – амплитуда, φ – фаза, $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i \sin\varphi$, $i^2 = -1$.
- Вероятность ΔW найти частицу в объеме ΔV есть

$$\Delta W = \Delta |\psi|^2 \Delta V = A^2 \Delta V$$
- Для стационарных состояний с определенным значением энергии зависимость волновой функции от времени есть $\psi(x, t) = \psi(x)e^{j\omega t}$

Гипотеза о корпускулярно-волновом дуализме приобрела универсальный характер и была использована Э. Шрёдингером для получения основного уравнения квантовой механики – Уравнения Шрёдингера.

Движение свободной частицы.

Уравнение Шредингера

$$-\hbar^2/2m \Delta \psi(x) / \Delta x^2 + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

U – энергия частицы во внешнем поле, $U=0$ (свободная частица)

Решение:

$$\Psi = Ae^{i(kx-wt)} - \text{бегущая волна}$$

Частица в потенциальной яме (квантовый размерный эффект)

$$\Psi = A \sin kx$$

Учет граничных условий:

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0, \text{ следовательно, } kL = n\pi$$

$$E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$$

$$E_n = \pi^2 \hbar^2 n^2/2mL,$$

$N = 1, 2, 3, \dots$ Квантовое число.

Попытки создания наноразмерных структур привели к новой теории квантово-размерных эффектов.

Лекция 3

Квантовые эффекты в наноразмерных структурах

Квантовые размерные эффекты в электронных структурах имеют место тогда, когда длина свободного пробега электрона соизмерима с длиной волны де Бройля λ для электронов, ибо квантово-размерные эффекты обусловлены волновой природой электронов.

В наноразмерных областях поведение электронов определяется отражением электронных волн от границ раздела таких областей, интерференцией электронных волн, прохождением волн сквозь потенциальные барьеры. Этими явлениями объясняются квантово-размерные эффекты в наноструктурах, например квантование энергии электронов, пространственно ограниченных в своих перемещениях, прохождение электронов сквозь нанометровые диэлектрические слои, квантование сопротивления нанопроволок и др.

Гипотеза де Бройля

- С движущейся частицей связан волновой процесс.
- Длина волны процесса $\lambda = h/p$.
- Объясняет правила квантования в атоме Бора.
- Ничего не говорит о природе этих волн.

Характерные длины волн:

*Свободный электрон при $T=300\text{K}$: $m=9.1*10^{-31}$ кг, $l=3$ нм.*

Длина волны де Бройля для электрона, движущегося в кристалле со скоростью v , имеет значение:

$$\lambda = h / m^* v = h / \sqrt{2 m^* E_{\text{кин}}}, \quad (3)$$

где m^* - эффективная масса электрона,

$E_{\text{кин}}$ - его кинетическая энергия.

Рассмотрим свободные электроны в кристаллах.

Свободными считаются электроны, которые могут не только перемещаться по кристаллу, но и изменять свою энергию под внешним

воздействием.

В металлах при не слишком высоких температурах свободными можно считать только электроны с энергиями вблизи уровня Ферми E_F . Поэтому для свободных электронов

$$E_{кин} \approx E_F \approx 5 \text{ эВ} = 8 \times 10^{19} \text{ Дж} \quad (4)$$

В металлах $m^* \approx m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{ кг}$,

где m_0 - масса электрона. Подставляя значения $E_{кин}$ и m_0 формулу для λ , получим $\lambda \approx 0,55 \text{ нм}$ - порядок размера постоянной кристаллической решетки.

В полупроводниках $E_{кин} \approx kT = 0.026 \text{ эВ}$ (при комнатной температуре) эффективная масса электрона в различных полупроводниковых материалах изменяется в широких пределах. Например, для кремния $m^* = 0,92m_0$, для GaAs $m^* = 0,068m_0$, для висмута (полуметалл) $m^* = 0,01 m_0$ следовательно, для этих материалов $\lambda = 8; 30; 80 \text{ нм}$ соответственно.

Так как длина волны де Бройля для свободных электронов в полупроводниках значительно больше, чем в металлах, то квантово-размерные эффекты технологически легче осуществить на полупроводниках. Поэтому исследование этих эффектов и формирование наноструктур для применения в электронике проводится преимущественно на полупроводниках.

Следует отметить, что квантово-размерные эффекты можно наблюдать при условии, что средняя длина свободного пробега электронов превышает размер рассматриваемой области, ее границы имеют высокую степень совершенства, а отражения волны де Бройля от границ можно считать зеркальными.

Свободный электрон, движущийся в трехмерной системе (3D), имеет кинетическую энергию, величина которой, в соответствии с пространственными компонентами его импульса p_x, p_y, p_z составляет

$$E = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m^* \quad (5)$$

или, в волновом представлении,

$$E = (\hbar^2 / 2m^*) (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (6)$$

где m^* - эффективная масса электрона (в твердых телах она обычно меньше, чем масса покоя электрона m_0); h - приведенная постоянная планка

$$(\hbar = h/2\pi);$$

k_x, k_y, k_z - пространственные компоненты волнового вектора.

Плотность электронных состояний при этом является непрерывной функцией энергии:

$$n_{3D}(E) = (m^* \sqrt{2m^* E}) / \pi^2 \hbar^2 \quad (7)$$

В наноразмерной структуре свободное движение электрона ограничено, по крайней мере, в одном направлении. В данном направлении (пусть это будет направление вдоль оси x) потенциальная энергия электрона может быть представлена в виде бесконечно глубокой потенциальной ямы. Если ширина ямы вдоль оси x равна a , то в области $0 < x < a$ электрон имеет нулевую потенциальную энергию. Бесконечно высокий потенциальный барьер делает невозможным нахождение электрона за границами этой области.

Таким образом, волновая функция электрона должна обращаться в нуль на границах потенциальной ямы, т. е. при $x = 0$ и $x = a$. Такому условию отвечает лишь ограниченный набор волновых функций.

Это - стоячие волны с длиной λ , определяемой соотношением

$$\lambda_n = 2a/n, \quad (n=1,2,\dots) \quad (8)$$

Соответствующие разрешенные значения волнового вектора дискретны и равны

$$k_n = 2\pi/\lambda_n = n\pi/a \quad (9)$$

Как следствие, энергии разрешенных энергетических состояний электрона в яме тоже оказываются дискретными. Спектр этих состояний имеет вид

$$E_n = (\hbar^2 k_n^2) / 2m^* = (\hbar^2 \pi^2 n^2) / (2m^* a^2) \quad (10)$$

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

$$E_1 = (\hbar^2 \pi^2) / (2m^* a^2) \quad (11),$$

которая всегда больше нуля. Ненулевая минимальная энергия отличает квантово-механическую систему от классической, для которой энергия частицы, находящейся на дне потенциальной ямы, тождественно равна нулю. Кроме того, разрешенные значения энергии для электрона оказываются квантованными и пропорциональны n^2 .

Принцип неопределенности $\Delta p \Delta x \geq h/2$ тоже приводит нас к выводу о ненулевом значении минимальной энергии электрона в потенциальной яме.

Для того чтобы удовлетворить принципу неопределенности $\Delta p \Delta x \geq h/2$ (в нашем случае $\Delta x = a$), неопределенность импульса электрона должна быть $\Delta p \geq h/2a$, что отвечает минимальному изменению энергии $\Delta E = (\Delta p)^2 / 2m^* = h^2 / 8m^* a^2$, которое (с точностью до множителя $\pi^2/4$) соответствует приведенному выше выражению для E_1 .

Параметры квантово-размерных систем: квантовые точки, квантовые проволоки, квантовые ямы

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

Квантовые ямы представляют собой двумерные (2D) структуры, в которых квантовое ограничение действует только в одном направлении z и не ограничено в направлениях x и y .

Носители заряда в таких структурах могут свободно двигаться в плоскости xy . Их энергия складывается из квантованных значений, определяемых эффектом

квантового ограничения в направлении z (в соответствии с шириной квантовой ямы l_z), и непрерывных составляющих в направлениях x и y:

$$E = (\hbar^2 p^2 n^2) / (2m^* l_z^2) + (\hbar^2 k_x^2) / (2m^*) + (\hbar^2 k_y^2) / (2m^*) \quad (12)$$

В k-пространстве энергетическая диаграмма квантовой пленки представляет собой семейство параболических зон, которые, перекрываясь, образуют подзоны. Минимальная энергия электрона в n-й подзоне задается соотношением (12).

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

$$E = (\hbar^2 p^2 n^2) / (2m^* l_z^2) + (\hbar^2 \pi^2 n^2) / (2m^* l_z^2) + (\hbar^2 k_x^2) / (2m^*), \quad n_1 = 1, 2, \dots; \quad n_2 = 1, 2, \dots, \quad (13)$$

Квантовые точки - это нуль-мерные (0D) структуры, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трех направлениях. В каждом из этих направлений энергия электрона оказывается квантованной.

Квантовая точка – это новое понятие современной физики, представляющая собой область наноразмерной структуры, в которой можно управлять движением одиночным электроном, представляющим собой одноэлектронный транзистор. Эта особенность квантовых точек открывает перед физиками и инженерами огромные возможности для миниатюризации полупроводниковых устройств и снижения их энергопотребления.

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

Лекция 4

Направления развития нанотехнологии

Нанотехнологии охватывают чрезвычайно широкий класс наук и имеют много аспектов развития. Их можно классифицировать по нескольким очень разным признакам и особенностям:

- по степени сложности создаваемых структур;
- по принадлежности к различным наукам;
- по методам производства;
- по предполагаемым применениям;
- по временной шкале прогнозируемого внедрения.

Основные производственные процессы получения наноматериалов

- Оптическая литография, литография с применением электронных, ионных и атомарных пучков;
- Штамповка, молекулярное «впечатывание», нанолитография;
- Самосборка;
- Создание структур на поверхности при манипуляциях отдельными атомами и молекулами с использованием сканирующих зондовых микроскопов;
- Механосинтез (молекулярные нанотехнологии);
- Получение частиц из газовой фазы (пламя, плазма);
- Получение нанокомпозитов методами золь-гель.

Практическое применение нанотехнологий

В последнее время термин «нанотехнология» стал очень популярным. Он объединяет разнородные представления и подходы, а также методы воздействия на вещество. Нанотехнологию можно определить как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами (т.е. методик регулирования структуры и состава вещества) в масштабах 1-100 нм.

Классическим примером достижений нанотехнологии стала разработка сканирующих туннельных микроскопов (СТМ).

Примеры практического применения нанотехнологий.

Информационные технологии

- Полупроводниковые устройства _____
- Запоминающие устройства _____
- * Устройства с очень малым энергопотреблением
- * «Карманные» суперЭВМ
- * Повышение характеристик ЭВМ на три порядка.

Медицина, Биология

- Биодатчики _____
- «Адресная доставка» лекарств _____
- * Диагностика раковых заболеваний
- * Новые методы введения лекарств.

Экология, Энергетика

- Использование солнечной энергии _____
- Топливные элементы _____
- Экологически чистые материалы _____
- * Борьба с «парниковым эффектом»
- * Создание общества «гармонии с природой»

Новые термические и прочные материалы

- полупроводниковые наноматериалы
- полимерные, пористые, трубчатые и биологические материалы.

Лекция 5

Новые интеллектуальные материалы - фуллерены и углеродные нанотрубки

Нанотехнология имеет дело с разнообразными структурами вещества, характерный размер которых – порядка миллиардных долей метра (10⁻⁹м).

Наноматериалы - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых, хотя бы в одном измерении, не превышают 100 нм, и, вследствие чего, обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

К настоящему времени установилась следующая классификация наноматериалов:

- нанопористые структуры (терморасширенный графит, наноструктурированный углерод, цианиты);
- наночастицы (частицы диаметром от 2 до 100 нм, состоящие из 102-106 атомов);
- нанотрубки и нановолокна (цилиндрические образования углеродных атомов диаметром от 0,5 до 10 нм и длиной несколько мкм);
- нанодисперсии (коллоиды, взвесь частиц размером от 1 до 1000 нм в органических или неорганических жидкостях);
- наноструктурированные поверхности и пленки (плоские наноструктуры толщиной в один или несколько атомов);
- нанокристаллы и нанокластеры (частицы упорядоченной структуры размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов).

Важнейшим направлением в нанотехнологии является постоянное совершенствование методов нанопроизводства (наноструктура, которую нельзя построить, не слишком полезна).

В нанотехнологиях применяются два принципиально разных подхода к обработке вещества и созданию наноизделий и наноструктур: технологии «сверху-вниз» (top-down) и «снизу-вверх» (bottom-up).

Подход «сверху-вниз», т.е. обработка вещества с последовательным уменьшением размеров до требуемых (нанометровых) размеров. Наноструктура создается в объемном материале, как это принято в классических технологиях интегральных схем на основе кремния (планарная технология с использованием фотолитографии, рентгенолитографии и др.).

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.

Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Этот подход также осуществляется с помощью самосборки или некоторой последовательности каталитических химических реакций с участием углеродных нанотрубок, электропроводящих полимеров, биологических клеток и белковых структур.

Нанотехнология - совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать объекты и материалы из отдельных атомов, молекул и компонентов с размерами от 1 до 100 нм, хотя бы в одном измерении.

Нанотехнологии стали востребованы после того, как появились инструменты, позволяющие видеть, измерять и манипулировать веществом на наноскопическом уровне.

Определяющую роль для развития и становления Нанотехнологии сыграли два события:

- Создание сканирующего туннельного микроскопа (СТМ–1981г.) и атомно-силового микроскопа (АСМ–1986г.). Они позволили впервые получить изображение атомов и манипулировать атомами и молекулами;
- открытие новой формы существования углерода в природе – фуллеренов и углеродных нанотрубок (1990–1991гг.).

Свойства наноматериалов, в том числе эксплуатационные характеристики, определяются их структурой. Значительный прогресс в получении и исследовании нанообъектов, возникновении новых наноматериалов привел к выделению таких понятий как наноклатер, наноструктура.

Кластеры углерода относятся к категории кластеров с сильной атомной связью. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем какой-либо элемент периодической системы, что подтверждается, например, повсеместным образованием сажи в процессах горения. Известно, что звезды – красные гиганты испускают в межзвездное пространство огромное количество углерода и, вероятно, звездная пыль состоит из углеродных кластеров. Кластеры углерода в лабораторных условиях получают лазерным или дуговым испарением и разделяют по массам с помощью масс-спектрометра. Получающий при этом масс-спектр носит бимодальный характер с числом атомов:

$n < 24$ – малые углеродные кластеры, и

$n > 24$ - фуллерены.

Первые большие углеродные кластеры-фуллерены были обнаружены в 1985 году Крото, Смоли и Керлом. Инициатором поиска был Крото, который вначале занимался изучением лазерного испарения и масспектроскопией малых углеродных кластеров, однако затем обратил внимание на одиночный пик в спектре при определенных условиях получения углеродных кластеров. При этом было замечено, как при определенных условиях синтеза в масс-спектре наблюдается интенсивная линия, соответствующая стабильным кластерам **C₆₀** (рис.1), название которых пошло от имени архитектора **Бакминстера Фуллера**.

Принципиально новые углеродные соединения – **фуллерены, каркасные сферические многогранники (C₆₀)**, составленные из правильных пяти- и шестиугольников с атомами углерода в вершинах, были открыты в 1985 году.

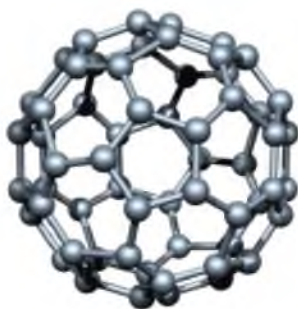


Рис.1. Молекула фуллерена C60

В 1991 году были открыты **углеродные нанотрубки** – макромолекулы, представляющие собой полые цилиндрические структуры длиной до сотен микрометров и диаметром около нанометра (рис.2). Были получены нанотрубки разной геометрии – как однослойные (одностенные), так и многослойные (многостенные).

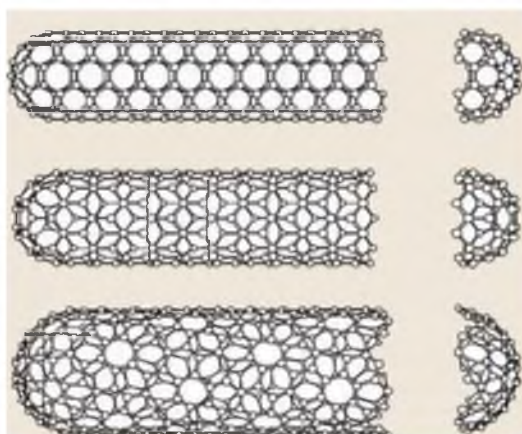


Рис.2. Углеродные нанотрубки

В 2004 году появился еще один принципиально новый класс наноматериалов – сверхтонкие углеродные пленки – **графены** (рис. 3) (полые **цилиндрические** структуры – длиной до сотен микрометров и диаметром около нанометра).

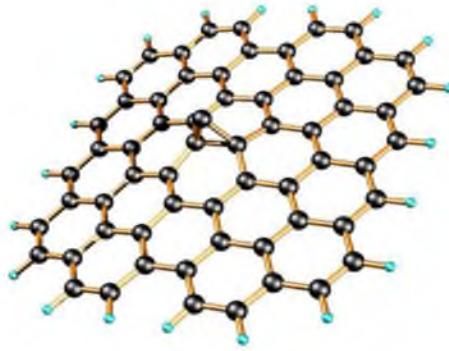


Рис. 3. Графены

Графен – слой атомов углерода, соединенных в шестигранную кристаллическую решетку и представляющих собой графеновую пленку толщиной всего в один атом углерода, который получил название **углеродных нанотрубок (УНТ)**. УНТ образуются в результате химических превращений углерода при высоких температурах. Можно выделить три основных способа их получения:

- электродуговое распыление графита;
- абляция графита с помощью лазерного облучения;
- каталитическое разложение углеводородов.

Нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Однослойные углеродные нанотрубки – только первая ступень в развитии наноэлектроники, а конечная будет базироваться на графене. Идеальная однослойная нанотрубка образуется путем сворачивания плоскости графита, состоящей из правильных шестиугольников, в цилиндрическую поверхность. Способы организации нанотрубок или их структура зависят от хиральности и угла сворачивания. Отсюда вытекают свойства однослойных нанотрубок, которые могут обладать металлической проводимостью и полупроводниковыми свойствами. Уникальные свойства нанотрубок позволяют использовать их как основные элементы наноустройств в электронных и световых устройствах, такие как диоды, полевые транзисторы, холодные катоды и дисплеи.

Диоды на основе УНТ

Если углеродный шестиугольник заменить на пятиугольник или семиугольник, то нанотрубка изогнется. При этом изменяется ориентация шестичленных колец по отношению к оси нанотрубки, а, значит, меняется положение уровня Ферми, ширина запрещенной зоны и проводящие свойства. При замене шестичленного кольца на пяти- и семичленное приводит к изменению потенциального барьера для электронов проводимости.

Слева относительно изгиба нанотрубка будет металлической, а справа – полупроводниковой. Таким образом, изогнутая нанотрубка представляет собой гетеропереход – металл-полупроводник. Теперь, если рассмотреть левый и правый отрезок нанотрубки изолированно с разных сторон относительно ее изгиба, то электроны на уровне Ферми обладают разной энергией. При объединении отрезков выигрыш в энергии приведет к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера. Электрический ток будет течь только в том случае, если электроны переходят из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей энергией. В результате ток потечет только в одном направлении. Эта односторонняя проводимость используется для создания выпрямляющего диода.

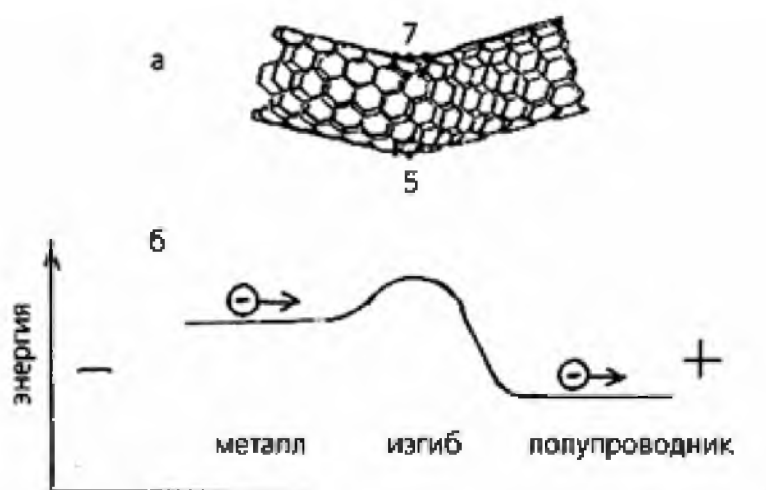


Рис. 4. Диоды на основе УНТ

Полевой транзистор на основе наноструктур

Полевые транзисторы – устройства, позволяющие регулировать перенос заряда с помощью управляющего электрического поля, что используется для усиления сигнала, в переключателях и т.д.

В транзисторах на полупроводниковой УНТ электрическое поле управляет концентрацией носителей в зонах делокализованных состояний.

В наноустройстве (транзисторе) нанотрубка помещается на два тонких платиновых (Pt) электрода, на которые подается основное напряжение для прохождения тока. В качестве третьего управляющего электрода (затвора) используется слой кремния SiO₂/ Si.

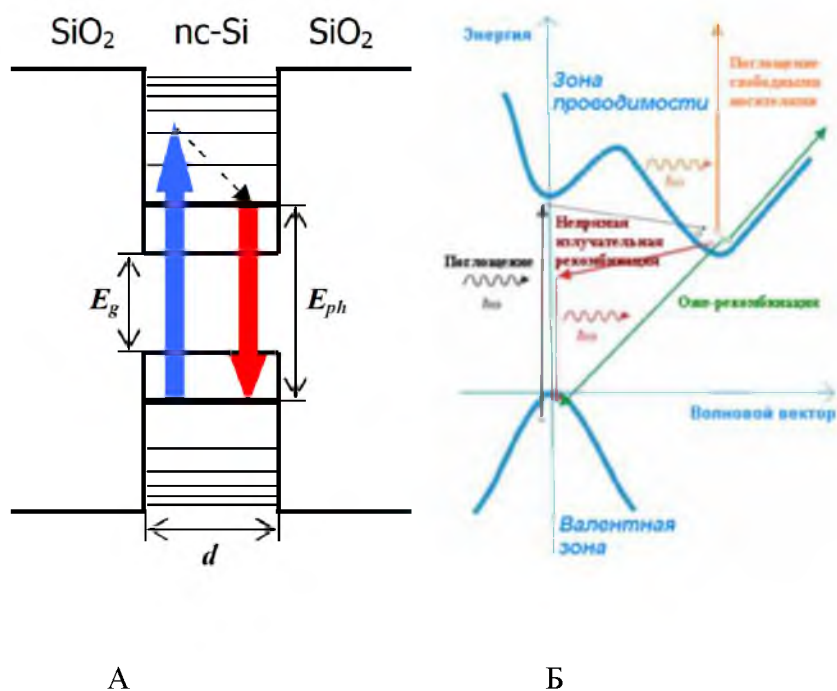


Рис.5. Полевой транзистор на основе наноструктур

А - Зонная структура и схематическое изображение квантовых точек кремния в широкозонной матрице SiO₂.

Б - Схематическое изображение энергетической зонной структуры массивного кремния.

В полупроводниковой нанотрубке состояния валентной зоны отделены от зоны проводимости энергетической щелью, поэтому в отсутствии внешнего

поля концентрация носителей в зоне проводимости мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод электрического поля U в области нанотрубки возникает электрическое поле, что изменяет энергетическое распределение в зонах, и края зон смещаются относительно поверхности Ферми. При этом концентрация дырок в валентной зоне и электропроводность возрастает. Для потенциала затвора около $U = -6\text{В}$ концентрация дырок достигает максимума, сопротивление минимума и нанотрубка становится металлической.

Одноэлектронный транзистор представляет собой переключающее устройство, способное соединять или разъединять электрические цепи за счет управления движением одного электрона.

Одноэлектронный транзистор внешне выглядит как два металлических электрода, разделенных очень тонкой (10 нм, нанометровой) изолирующей перегородкой, через которую могут происходить туннельные переходы электронов. Пока напряжение между управляющим электродом и истоком остается меньше некоторого порогового значения, электрон остается изолированным, однако при дальнейшем повышении напряжения (выше порогового) «блокада» электрона прорывается, в результате чего устройство в целом срабатывает подобно обычному транзистору.

Лекция 6

Кремниевые нанотрубки на основе хризотил-асбеста

Широкое применение наноматериалов в промышленном производстве требуют дальнейшего исследования различных свойств данных материалов. В частности, в нанoeлектронных системах необходимо иметь нанотрубки со строго фиксированными величинами электрофизических параметров.

Изучение свойств и структуры нанотрубок, в частности природных хризотилевых нанотрубок, открывает возможности направлений практического применения, которые к настоящему времени обозначились только в виде лабораторных экспериментов. В частности показано, что применение таких материалов особенно эффективно для создания нанопроволок из различных материалов (металлы, полупроводники). Особенно привлекательно в этом направлении использование природных нанотрубок, поскольку при широком применении экономические факторы становятся доминирующими.

Хризотилевый асбест имеет нестандартную кристаллическую структуру, состоящую из структурных слоев: волокнистый минерал группы серпентина (Рис.1.). Хризотил (<белый асбест>) - волокнистая разновидность водного силиката магния - серпентина, состав которого отвечает формуле $Mg_6[Si_2O_5](OH)_8$ или $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. В природном хризотил-асбесте содержатся примеси Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , MnO , CaO , Na_2O и H_2O . Он слагает жилки в темно-зеленых серпентинитах, обнаруживая обычно поперечно-волокнистую структуру. В плотном куске хризотил-асбест обладает зеленой или желтовато-зеленой окраской и перламутровым блеском, но после расщепления (фибризации) на отдельные волокна превращается в белую пухоподобную массу. Кристаллическая решетка слоев асбеста относится к моноклинной системе с параметрами: $a = 5.30 \text{ \AA}$, $b = 9.1 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$. Ось a направлена вдоль каналов трубок. Упаковка самих трубок близка к гексагональной. Пористость хризотилового асбеста (процент пустот каналов к общему объему образца) составляет 2.7%. Волокна хризотил-асбеста

представляют собой чередующиеся цепочки Si-тетраэдров, Mg-октаэдров, вытянутых по оси волокон, и гидроксидных групп. Средние параметры хризотил-асбеста: наружный диаметр – 384Å, внутренний диаметр - 70Å, толщина стенки - 157Å, число двойных слоев 21Å.

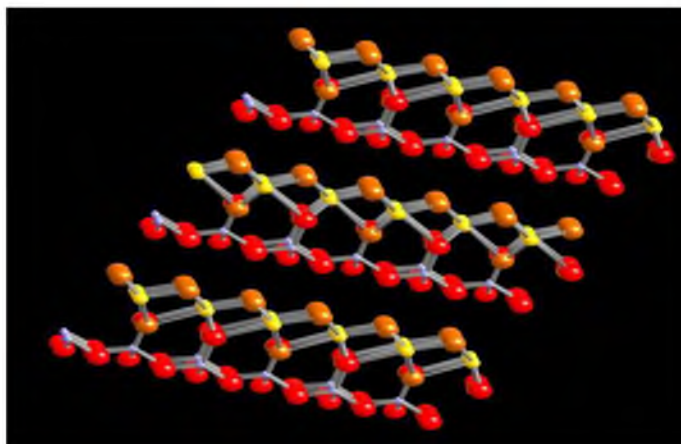


Рис.6 Слои в структуре серпентина: красным – кислород, серебристым – кремний, оранжевым - гидроксил (кислород с водородом, показаны одним атомом), желтым - магний

С точки зрения химии, кремний, подобно другим элементам IV группы, легко образует четыре ковалентные σ -связи в форме тетраэдра (sp^3 - гибридизация) и обычно кристаллизуется в алмазоподобную структуру. В отличие от углерода, который легко образует сильные π - связи через sp^2 - гибридизацию (формируя огромное множество органических молекул и углеродных материалов, например графит, фуллерены и нанотрубки), в кремниевых соединениях π - связи довольно слабы (≈ 25 ккал/моль в сравнении с ≈ 60 ккал/моль в углероде) и химически активны, поэтому известно лишь несколько стабильных молекул с двойной связью (π -связью) Si=Si. Подобное поведение, в свою очередь, дестабилизирует треугольную плоскую ориентацию, которая способствует кристаллизации кремния в двухмерную плоскую, трубчатую и ячеистую структуры. Такого рода агрегация особенно удивительна, если речь идет о кремнии, так как π -связи (и соответствующая им

sp^2 -гибридизация) обычно необходимы для образования стабильных двумерных (как пластины графена), трубчатых или ячеистых (как фуллерены) структур. Фактически, если брать одномерные структуры, sp^3 -гибридизация благоприятствует образованию кремниевых нанопроволок, а не нанотрубок. Теоретические модели, включающие трубчатые структуры, построены на шестиугольниках кремния в sp^2 - (бензольная структура) или в sp^3 -гибридизации (Si-H с водородным окончанием или анионные Si^- (силицид) структуры).

Таким образом, хризотилковый асбест представляет собой трубчатую наноструктуру в виде кремниевых нанотрубок и нанопроволок.

Свойства хризотил-асбеста, биологических и углеродных наноматериалов

В настоящее время ясно выделяются четыре главнейших геолого-промышленных типа месторождений асбеста:

1. Линзо- и трубообразные залежи и жилы с хризотилковой минерализацией в серпентинизированных альпинотипных и стратиформных ультрамафитах дунит-гарцбургитовой (Россия, Канада, Казахстан, КНР и др.) и габбро-пироксенит-перидотитовой (ЮАР. Зимбабве) формаций (на первые из них приходится 92-93 % мировых запасов асбестов и 90% добычи, на вторые - 2-3 % и 8 % соответственно).

2. Пластовые и жиллообразные зоны серпентинизации с хризотилковой минерализацией в апокарбонатных магнезиальных породах - скарноидах (США, Россия, КНР).

3. Пластовые жилы с крокидолитом и амозитом в железо-кремнистых породах типа железистых кварцитов и яшм близ контактов с доломитами (ЮАР и др.), включающие до 1,5 % мировых запасов асбестов и около 1,5 % добычи.

4. Гнездо-, линзо- и штокообразные тела с антофиллит-асбестовой минерализацией в апоультрамафитах амфиболито-гнейсовых комплексов

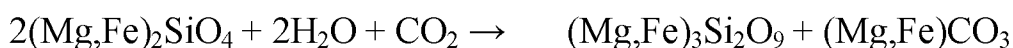
(Мозамбик, Индия, Казахстан, Россия и др.), на которые приходится 1,5% мировых запасов и 1,5% добычи асбестов.

Асбестоносные залежи баженовского подтипа представляют собой крупные (до 600 м) крутопадающие тела, вытянутые на значительные (до 4500 м) расстояния; они, как правило, характеризуются концентрически-зональным строением, обусловленным различными типами асбестоносности: просечек, мелкопрожила, мелкой и крупной сеток, простых и сложных отороченных жил.

Простые отороченные жилы находятся в слабо серпентинизированных ультрамафитах, окаймляясь с обеих сторон полосами плотного массивного серпентинита; мощность такой серпентинитовой оторочки в 4-6 раз превышает мощность самой жилы, достигая 5-10, а иногда и 20 см. Для простых отороченных жил характерен наиболее длиноволокнистый асбест (8-25 мм, реже 50-60 мм), а содержание волокна в породе составляет 0,5-2% (реже более).

Сложные отороченные жилы в отличие от простых состоят из серии параллельных прожилков в серпентинитовой массе, причем наиболее мощные из них располагаются по краям таких серий, а к центру их мощность постепенно уменьшается. Такой тип асбестоносности дает более высокий выход волокна из горной массы (от 2 до 10-15%), но содержит меньше длиноволокнистого (текстильного) хризотил-асбеста по сравнению с простыми отороченными жилами.

Процесс серпентинизации ультраосновных пород под действием кремнекислых либо углекислых гидротерм можно представить в следующем виде:



оливин вода углекислота серпентин брейнерит



Оливин вода кремнезем серпентин

При разложении оливина заключающееся в нем железо может частично связываться в виде свободных окислов, образуя цепочки мелких кристалликов

магнетита в жилках хризотила. В случае медленного проникновения и циркуляции гидротермальных растворов образуется антигоритовый серпентинит, практически не содержащий хризотила; в условиях быстрого прохождения этих растворов по многочисленным тектоническим и контракционным трещинам в серпентините развивается хризотиловая минерализация.

Лекция 7

Методы математического анализа квантово-размерных структур

Фурье анализ

Для проведения Фурье-анализа, полученное на АСМ изображение поверхности раскладывалось по формуле:

$$F(k,l) = \sum_{x,y=0}^N f(x,y) \cdot e^{i\frac{2\pi}{N}(kx+ly)}, \quad (14)$$

где N – количество точек по оси X и по оси Y ; (x,y) – координаты точки на двумерном изображении поверхности; $f(x,y)$ – матрица размером $[N,N]$, со значениями высоты каждой точки поверхности с координатами (x,y) ; (k,l) – координаты точки (x,y) в Фурье пространстве; $F(k,l)$ – Фурье-образ $f(x,y)$ в Фурье пространстве. Затем, на Фурье плоскости отмечаются значения матрицы $F(k,l)$. По скоплению точек, нанесенных на комплексную плоскость, делается заключение о наличии, каких либо выделенных направлений у объектов на поверхности и степени их упорядоченности.

Фрактальный анализ

В работе , авторы Гомес-Родригес и др., определяли фрактальную размерность для трехмерных СТМ-изображений. Они предложили с помощью компьютерного моделирования разрезать самоподобную поверхность плоскостью в горизонтальном направлении, вследствие чего образуются островки или озера, затем вычислить зависимость периметра L от площади S озер, которые получаются, если заполнить СТМ-изображение “водой” до определенного уровня. L и S для объектов одной формы связаны соотношением:

$$L(\delta) = n\delta^d S^{d/2}, \quad (15)$$

где n – константа, d' – фрактальная размерность береговой линии озер, δ – величина измерения. Фрактальная размерность трехмерной поверхности d_{gr} связана с d' соотношением:

$$d' = d_{gr} - 1 \quad (16)$$

Величина измерения δ (то есть число пикселей в нм) равняется общей длине сканирования, разделенной на число пикселей в каждом направлении. Как известно, фрактальная размерность, периметр и площадь объекта зависят от выбора величины измерения. Тем не менее, график зависимости $\log L$ от $\log S$ представляет собой прямую с постоянным коэффициентом d' , независимо от величины измерения. Поэтому для определения фрактальной размерности упорядоченных и неупорядоченных структур нами использовался этот метод. Единственным условием является то, что δ должна быть достаточно малой величиной для вычисления наименьших объектов цифрового изображения.

Для определения среднего значения фрактальной размерности методом ГР вся поверхность разрезалась на средней высоте, равной $0,5 \cdot R_z$, где R_z – максимальный перепад высот по всему изображению.

Метод ПЯ для нахождения фрактальной размерности основан на анализе нескольких профилограмм СТМ-изображений, которые снимались вдоль различных направлений. В этом методе на профиль наносится сетка с размером ячеек \square и подсчитывается число ячеек N , на которые лег профиль. Затем размер ячеек уменьшается и снова подсчитывается число ячеек, пересекающих профиль. После серии таких подсчетов строится график, на котором на вертикальной оси откладывается логарифм числа пересекаемых ячеек, а по горизонтали – логарифм размера ячеек. Наклон зависимости $\log N = f(\log \square)$ равен фрактальной размерности профиля d_{bc} .

Вейвлет анализ

Для определения количественных характеристик и взаиморасположения образованных структур впервые предложен метод исследования, основанный

на вейвлет-преобразовании. Так изображение, полученное на СТМ, представляется в виде функции $f(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} – вектор, описывающий поверхность по матрице (x, y) . Затем для $f(\mathbf{r})$ строится корреляционная функция в верхней полуплоскости декартовой системы координат:

$$K(\mathbf{r}_0) = \frac{\int F(\mathbf{r})F(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)d\mathbf{r}}{\int F^2(\mathbf{r})d\mathbf{r}}, \quad (17)$$

где \mathbf{r}_0 – вектор соответствующий вектору \mathbf{r} исходной поверхности. Далее используя билинейную интерполяцию, переходим к полярной системе координат (r_0, φ) , в которой производим поиск значений размеров типичных структур для данной поверхности, а также характеристик их упорядоченности. При этом пользуемся гипотезой, что горб корреляционной функции, находящейся вблизи начала координат, характеризует форму типичных структур, а ближайšie к нему другие горбы характеризуют упорядоченность структур. Значение a (характерная длина структур) находится как максимально удаленное первое падение корреляционной функции до значения e^{-1} , а значение α (характерный угол ориентации структур) рассматривается как угол между осью абсцисс и вектором, соответствующему точке a . Значение b (характерная ширина структур) ищется как первое падение корреляционной функции до значения e^{-1} вдоль перпендикуляра к вектору, соответствующему точке a . Значение c ищется как расстояние от начала координат до центра ближайшего достаточно крупного горба похожей формы, а угол φ – угол направления на этот горб.

Для обнаружения структур с формами типа «столбики» или «купола» с характерными размерами a и b использовался вейвлет.

$$W(x, y, a, b, \alpha, \varphi) = A \exp\left\{-\frac{(\tilde{x})^2}{a^2} - \frac{(\tilde{y})^2}{b^2}\right\} - B \exp\left\{-\frac{(\tilde{x})^2}{(4a)^2} - \frac{(\tilde{y})^2}{(4b)^2}\right\} + C \exp\left\{-\frac{(\tilde{x} - c \cos \varphi)^2}{a^2} - \frac{(\tilde{y} - c \sin \varphi)^2}{b^2}\right\} + D \exp\left\{-\frac{(\tilde{x} + c \cos \varphi)^2}{a^2} - \frac{(\tilde{y} - c \sin \varphi)^2}{b^2}\right\}, \quad (18)$$

где $\tilde{x} = x \cos \alpha + y \sin \alpha$ и $\tilde{y} = x \sin \alpha - y \cos \alpha$

Данный вейвлет представляет собой совокупность 4-х куполов. Основным является центральный купол (с коэффициентом A). Этот купол повторяет форму искомым структур с характерными полуширинами a и b , ориентированными под углом α к горизонтали. Второе слагаемое (с коэффициентом B) обеспечивает зануление нулевого момента. В силу центральносимметричности, зануляется и первый момент. Таким образом, вейвлет является вейвлетом 1-го порядка. Оставшиеся слагаемые (с коэффициентами C и D) отвечают за поиск структур упорядоченных в различных направлениях, учитывающий как относительное расстояние (c), так и взаимную ориентацию (угол φ). В случае исследования поверхностных структур коэффициенты выбраны следующим образом: $A/C = 10$, $c = 4a$, $C = D$,

Соответственно вейвлет-преобразование $WF(x, y, a, b, \alpha, \varphi)$ имеет вид:

$$WF(\mathbf{r}, a, b, \alpha, \varphi) = \frac{\int W(\mathbf{r}', a, b, \alpha, \varphi) F(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{\int |W(\mathbf{r}', a, b, \alpha, \varphi)| |F(\mathbf{r} - \mathbf{r}')| d\mathbf{r}'}, \quad (19)$$

Данная функция есть функция корреляции между участком поверхности с центром в точке \mathbf{r}' и вейвлетом W с параметрами a , b , α , φ . Ее величина меняется от 0 (нет корреляций) до 1 (полное соответствие формы).

Изображение формы вейвлета для значений $a = 0.5$, $b = 1$, $\alpha = 30^\circ$.

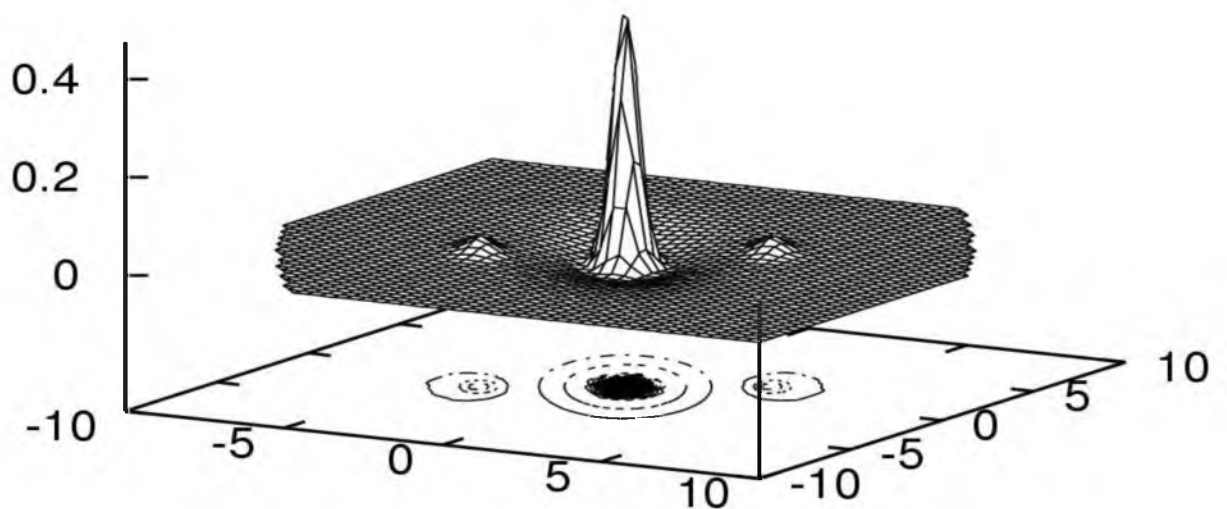


Рис. 7. Отношение A/B определяется из условия нулевого среднего, а A определялось из условия нормировки.

Сравнительные возможности по созданию квантово-размерных структур разными методами. Сравнение методов математического анализа

Как уже отмечалось, структуры Si-Ge с квантовыми точками являются одним из наиболее интересных объектов для квантовой электроники и оптоэлектроники. Такие структуры выращиваются с помощью МЛЭ и на них, по крайней мере, в макетном варианте, продемонстрированы основные предсказанные приборные возможности. Проблема, однако, состоит в том, что реальное построение технологии даже с небольшим серийным выпуском приборов наталкивается на то, что установки МЛЭ имеются в единичных экземплярах даже в развитых странах мира (США, Япония, Англия), а сам процесс занимает длительное время, как для подготовки образцов, так и собственно для реализации процесса роста.

В этой связи достаточно естественной альтернативной технологической возможностью для построения аналогичных объектов, а именно структур Si-Ge с КТ является ионная имплантация.

Интерес к формированию наноразмерных структур в системе “кремний-германий” в последние годы резко возрастает. Это связано не только с ранее прогнозируемыми возможностями приборных применений, но и с улучшением качества технологии создания таких структур, что обусловлено, прежде всего, углублением понимания процессов формирования, основанных на самоорганизации. Вместе с тем технология изготовления таких структур до сих пор базируется либо на CVD–процессах, либо на процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Оба эти процесса чрезвычайно трудоемки, связаны с применением уникальной техники и, даже в развитых странах мира, присутствуют лишь в нескольких местах. Ожидать широкого промышленного применения этих методов для производства наноразмерных структур и приборов на их основе в ближайшее время, по-видимому, не приходится.

В этой связи нам представляется чрезвычайно интересным использование нетрадиционных методов формирования квантово-размерных структур, к

которым, прежде всего, следует отнести радиационные методы и, в частности, ионный синтез. Излагаемая ниже работа посвящена результатам одной из первых попыток применения ионной имплантации для создания таких структур.

Лекция 8

Методы анализа структуры, состава структур и анализ проявления ими квантово-размерных свойств

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**.

Исследование структуры и свойств поверхности элементов наноэлектроники осуществляется в настоящее время с помощью зондовой микроскопии. Она позволяет получить трехмерную информацию о микрорельефе, данные об электронных характеристиках поверхности твердых тел с высоким пространственным разрешением. При этом, элементы наноэлектроники обладают квантово-размерными эффектами.

Для исследования квантово-размерных структур применяется ряд методов:

- Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) (scanning tunneling microscopy – STM);
- Атомно-силовая микроскопия (АСМ) (atomic force microscopy – AFM);
- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (transmission electron microscopy – TEM);
- Сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия (СВВ ОЭМ) (reflection high energy electron diffraction – RHEED);
- Электронная оже-спектрометрия (ЭОС) (electron Auger spectrometry);
- Комбинационное рассеяние света (КРС) (Raman scattering spectrometry);
- Вторичная электронная масс-спектрометрия (ВИМС) (secondary-ion mass spectroscopy – SIMS).

Основы сканирующей зондовой микроскопии

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – один из мощных временных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – первый из семейства зондовых микроскопов – был изобретен в 1981 году швейцарским ученым Гердом Биннигом и Генрихом Рорером. Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле.

Сканирующий туннельный микроскоп - уникальный инструмент для исследования поверхностных дефектов и примесей в полупроводниках, диагностики полупроводниковых эпитаксиальных пленок и структур.

Рассмотрим некоторые применения СТМ для исследования полупроводниковых материалов и структур. Исследование поверхности полупроводников.

С помощью Сканирующего туннельного микроскопа было получено изображение с атомным разрешением поверхности кремния и исследованы различные типы ее реконструкции. Установлены условия, при которых одни поверхностные структуры (менее стабильные) превращаются в другие (более стабильные), например, при нагревании или под влиянием примесных атомов. Реконструкция поверхности была обнаружена на поверхности германия, арсенида галлия и других полупроводниковых кристаллов.

С помощью Сканирующего туннельного микроскопа можно проследить процесс роста тонких слоев от момента образования на подложке кристаллитов-зародышей до образования слоя необходимой толщины. Это позволяет выяснить особенности роста при различных технологических

условиях, подобрать оптимальные режимы получения, как тонких пленок, так и наноразмерных слоистых структур.

В принципе, зондовый атомно-силовой микроскоп может работать на основе любых взаимодействий - межатомных, электрических, магнитных, тепловых и др. В настоящее время существует несколько разновидностей АСМ, работающих на основе различных взаимодействий. В наиболее распространенных АСМ используются межатомные силы притяжения и отталкивания.

Физическую основу сканирующей туннельной микроскопии составляют явления, определяемые туннелированием электронов в зазоре между атомно острым зондом и поверхностью анализируемого образца.

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

$$W \sim \exp\left[-\frac{2}{\hbar}z \sqrt{2me(U-V)}\right]^{1/2},$$

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

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

В сканирующем туннельном микроскопе эта идея реализуется следующим образом (см.рис.8).

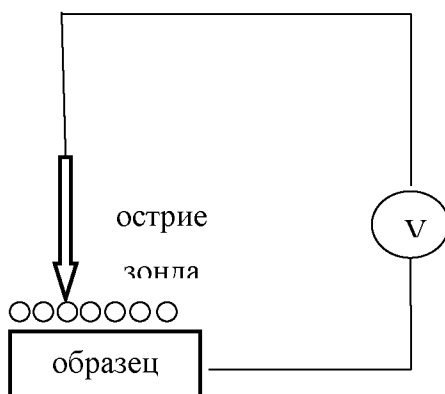


Рис.8 Относительное расположение зонда и подложки в сканирующем туннельном микроскопе

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

При этом протекающий туннельный ток системой обратной связи поддерживают постоянным, меняя соответствующим образом приложенное напряжение V . Если электронные свойства (работа выхода) поверхности однородны, то зависимость $V(x, y)$ отражает атомный рельеф поверхности. Локальное изменение работы выхода, характерное для образцов, состоящих из различных по своим свойствам атомов, учитывается с помощью дополнительной небольшой модуляции ширины зазора между зондом и анализируемой поверхностью. Таким образом удастся не только «увидеть» расположение атомов на поверхности, но и различить области с разным химическим составом. Вертикальное разрешение при этом достигает 0,01-

0,05нм, а горизонтальное -0,3нм. Размер анализируемой поверхности обычно составляет сотни микрометров. Ограничением метода является требование высокой электропроводности исследуемого материала, что необходимо для протекания достаточного для регистрации туннельного тока.

Для туннельного контакта двух металлов константу затухания можно представить в виде

$$\kappa = 4\pi / h [(2me(U-V))^{1/2}] \quad (20)$$

При приложении к туннельному контакту разности потенциалов U между зондом и образцом появляется туннельный ток

$$I = I(o) \exp ((-4\pi / h) [(2me(U-V))^{1/2} \Delta Z]) \quad (21)$$

При сканировании за счет поддержания постоянного зазора между зондом и поверхностью образца игла зонда описывает профиль поверхности, не касаясь ее. Наличие крутой зависимости тока от ширины зазора (барьера) позволяет использовать цепь обратной связи, регулирующую величину зазора за счет поддержания в цепи постоянного тока, величина которой задается в виде **тока сравнения $I(sp)$** в цепи обратной связи. Любое отклонение от $I(sp)$ преобразуется в соответствующее напряжение $U(z)$. Положение кончика зонда СТМ над поверхностью характеризуется соответствующими значениями $U(x)$, $U(y)$, $U(z)$, а получаемое на мониторе компьютера СТМ – изображение поверхности представляет собой трехмерное изображение этих значений.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Атомно-силовой микроскоп был изобретен в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйттом и Кристофером Гербером. Атомно-силовая микроскопия, в отличие от сканирующей туннельной микроскопии, не чувствительна к электронным свойствам подложки. Поэтому она может быть использована для анализа поверхности как проводящих, так и диэлектрических материалов. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с размерами: 200 мкм длиной

и 30 мкм шириной, называемую **кантилевером**, с малым коэффициентом жесткости (1 Н/м) с острым зондом на конце. В АСМ для анализа поверхности вместо туннельного тока регистрируется сила взаимодействия между зондом и подложкой. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. Для этой цели широко используются оптические методы. Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение п/п лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника (п/п фотодиоды).

Вертикальное перемещение зонда в процессе сканирования может контролироваться по отражению лазерного луча. При изучении рельефа поверхности используется один из двух режимов взаимодействия острия и поверхности, *контактный и бесконтактный режимы*: первый режим реализуется при расстояниях между острием и поверхностью $L < 0,2 - 0,3$ нм, при которых проявляются силы отталкивания (потенциал $\sim r^{-12}$), и второй – при расстояниях $L > 0,4$ нм, при котором проявляются силы притяжения (потенциал $\sim r^{-6}$). Таким образом, *физический принцип работы микроскопа атомных сил основан на использовании сил притяжения и сил отталкивания, которые возникают при приближении острия к поверхности исследуемого образца на межатомном расстоянии и является результатом взаимодействия электронных орбиталей атомов острия и образца.*

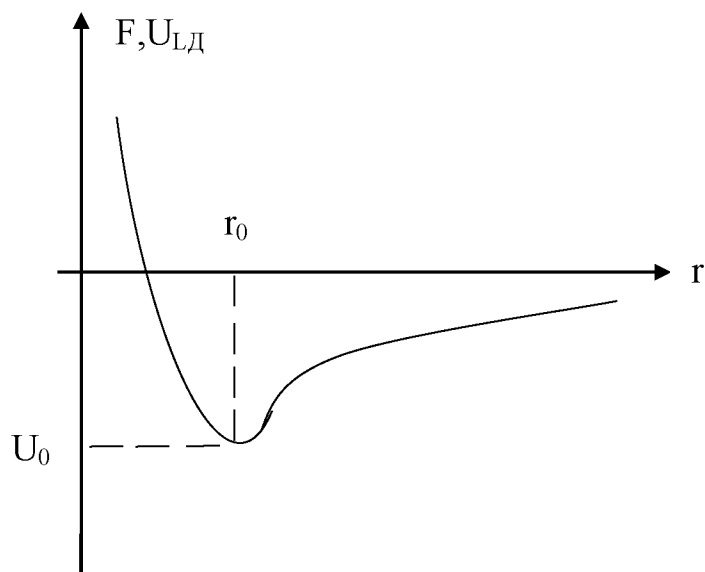


Рис.9 Качественный вид U_{LD} – потенциала Леннарда-Джонсона и силы межатомного взаимодействия от расстояния r между зондом и поверхностью

Контактный режим. На рис. 9 представлен качественный вид U_{LD} – потенциала Леннарда-Джонсона и кривая зависимость межатомной силы от расстояния r между острием зонда и поверхностью. При сближении острия зонда и поверхности между ними возникает притяжение, сила притяжения возрастает с уменьшением расстояния. На некотором расстоянии электронные облака атомов начинают перекрываться, сила электростатического отталкивания облаков при сближении нарастает экспоненциально и ослабляет силу притяжения. На расстоянии $r_0 \sim (0,2-0,4)$ нм, описанные две силы уравниваются. Когда суммарная сила становится положительной, т.е. отталкивающей, это означает, что атомы вступили в контакт. При дальнейшем сближении сила отталкивания нарастает столь быстро, что будет уравновешивать практически любую силу, направленную на сближение. Если прижимать зонд к образцу упругой силой кантилевера, то он станет изгибаться. При большом усилии будет также деформироваться поверхность образца, но расстояние между острием и поверхностью не изменится. Такое расстояние можно называть контактным. Оно примерно равно r_0 .

Качественную работу АСМ можно пояснить на примере действия сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию ванн-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией – потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LD} = U_0 \{-2(r_0/r)^6 + (r_0/r)^{12}\}.$$

Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 – значение энергии взаимодействия в минимуме.

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнедействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь-дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях.

Потенциал Леннарда – Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы W_{ps} можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого атомов зонда (p) и образца (s). Соответственно сила, действующая на зонд со стороны поверхности, может быть вычислена следующим образом:

$$F_{ps} = - \text{grad} (W_{ps}).$$

Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются – зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивается на малых.

В качестве примера можно рассмотреть трехмерное АСМ изображение формирования квантовых проволок Ge на поверхности Si(111) (рис.10).

Формирование наноразмерных структур на кремнии (квантовые точки и квантовые проволоки в системе германий-кремний) является наиболее развитым направлением в исследовании как процессов роста формирования таких структур, так и их специфических электрофизических, оптических и других свойств. При МЛЭ осаждении германия на поверхности кремния Si(111) образуются квантовые проволоки. При этом проволоки вытянуты вдоль грани и период 110 нм вдоль грани. Они образуются в результате слияния

квантовых точек. Данные квантовые объекты получены в SiGe /(111)Si химическим осаждением из газовой фазы при температуре 500 C, с последующим термическим отжигом. Изменением температуры отжига можно управлять размерами и расстояниями между квантовыми объектами.

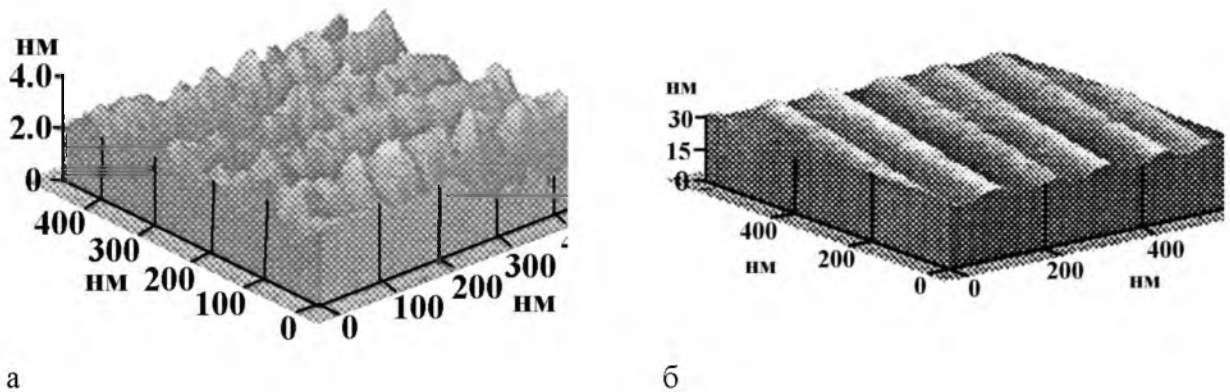


Рис.10. Трёхмерное АСМ изображение начальной стадии формирования самоорганизованных проволок Ge на подложке Si(111).

а) с 7 монослоями Ge; б) с 10 монослоями Ge .

Электросиловая микроскопия (ЭСМ)

В электросиловой микроскопии (ЭСМ) для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом.

Пусть между зондом и образцом подано постоянное напряжение $U(\mathbf{o})$ и переменное напряжение $U = U_1 \sin(\omega t)$. Напряжение между зондом и поверхностью можно представить в виде

$$U = U(\mathbf{o}) + U_1 \sin(\omega t). \quad (22)$$

Система зонд-образец обладает некоторой емкостью C , так что энергия такой системы может быть представлена в следующем виде:

$$E = CU^2 / 2 \quad (23)$$

Тогда электрическая сила взаимодействия зонда и образца равна

$$F = - \text{grad}(E). \quad (24)$$

А ее Z (координата) – компонента может быть представлена в виде

$$F(z) = -dE/dZ = - 1/2 U^2 dC/dZ \quad (25)$$

Поскольку сама величина dC/dZ зависит от расстояния зонд-образец, для исследования диэлектрических свойств образцов применяется двухпроходная методика.

На первом проходе с помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте, близкой к резонансной частоте $\omega(0)$, и снимается ЭСМ изображение рельефа в «полуконтактном» режиме. Затем зондовый датчик отводится от поверхности на расстояние $Z(0)$, между зондом и образцом подается переменное (на частоте $\omega=\omega(0)$) напряжение, и осуществляется повторное сканирование. На втором проходе датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Поскольку в процессе сканирования локальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменение амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω будут связаны с изменением емкости системы зонд-образец вследствие изменения диэлектрических свойств образца. Таким образом, итоговый кадр электросиловой микроскопии представляет собой двумерную функцию $C(x,y)$, характеризующую локальные диэлектрические свойства образца.

Лекция 9

Методы формирования упорядоченных наноструктур

Молекулярно-лучевая эпитаксия

Формирование наноразмерных структур для электроники осуществляется с использованием, как традиционных микроэлектронных технологий, так и нанотехнологий.

Нанотехнология – это совокупность методов и средств, обеспечивающих создание структур, состоящих из отдельных атомов, молекул с размерами от единиц до сотен нанометров. Одним из современных и перспективных технологических методов выращивания тонких монокристаллических слоев и полупроводниковых структур на их основе является *молекулярно-лучевая эпитаксия*. Для осаждения эпитаксиальных слоев используется управляемое испарение из одного или одновременно из нескольких термических источников, создающих молекулярные пучки, в условиях сверхвысокого вакуума. Эпитаксия осуществляется на нагретой монокристаллической подложке при реакциях между несколькими молекулярными пучками различной интенсивности и состава.

В качестве примера рассмотрим метод формирования *гетероструктур* на основе соединений $A^{III}B^V$, в частности GaAs. Основной элемент *гетероструктуры* – это гетеропереход, представляющий собой контакт двух химически различных полупроводниковых материалов, с различной шириной запрещенной зоны. При этом кристаллическая решетка одного материала без нарушения периодичности переходит в решетку другого материала. На гетеропереходе происходит скачкообразное изменение свойств материала: эффективной массы, ширины запрещенной зоны и положения краев зон (валентной зоны и зоны проводимости в полупроводниках). При выращивании слоев GaAs методом МЛЭ атомы галлия и молекулы As_2 и As_4 падают на подложку GaAs. К поверхности подложки «прилипают» практически все атомы галлия. Поток атомов мышьяка делается избыточным, но только один

атом As на каждый атом Ga остается на подложке, формируя стехиометрический состав выращиваемого слоя. Атомы As, не образовавшие связи с Ga, испаряются с поверхности. Интенсивность молекулярных пучков и, следовательно, скорость осаждения можно варьировать, изменяя температуру галлиевого источника. Обычно плотность потока галлия близка к 10^{15} атом/(см²*с), а для мышьяка она в 5..10 раз выше. Источником молекул мышьяка является, как правило, твердый мышьяк, источником галлия - твердый галлий.

Теоретические подходы к анализу самоорганизация квантово-размерных структур

Одним из важнейших вопросов, стоящих перед нанотехнологией - как заставить молекулы группироваться определенным способом, самоорганизовываться, чтобы в итоге получить новые материалы или устройства.

При ионном синтезе дисилицида кобальта (CoSi₂) удалось формировать квантово-размерные структуры – квантовые точки и квантовые проволоки.

«Самоорганизация» наноструктур понимается в широком смысле, как самопроизвольное возникновение макроскопического порядка в первоначально однородной системе. Среди спонтанно–упорядоченных наноструктур, можно выделить четыре большие класса, представленных на рис. 11, приведенном ниже. Это:

- структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников;
- периодически фасетированные поверхности;
- периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты);
- упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных системах.

Хотя причина неустойчивости однородного состояния различна для

каждого класса наноструктур, причина упорядочения в неоднородном состоянии общая для всех классов наноструктур. Во всех этих системах соседние домены различаются постоянной кристаллической решетки и (или) структурой поверхности, и, следовательно, доменные границы являются источниками далекодействующих полей упругих напряжений.

Это позволяет использовать единый подход ко всем четырем классам упорядоченных наноструктур и рассматривать их как равновесные структуры упругих доменов, соответствующие минимуму свободной энергии.

До недавнего времени доменные структуры, приведенные на рис.11 (а-в), традиционно рассматривались вне связи с полупроводниковыми наноструктурами.

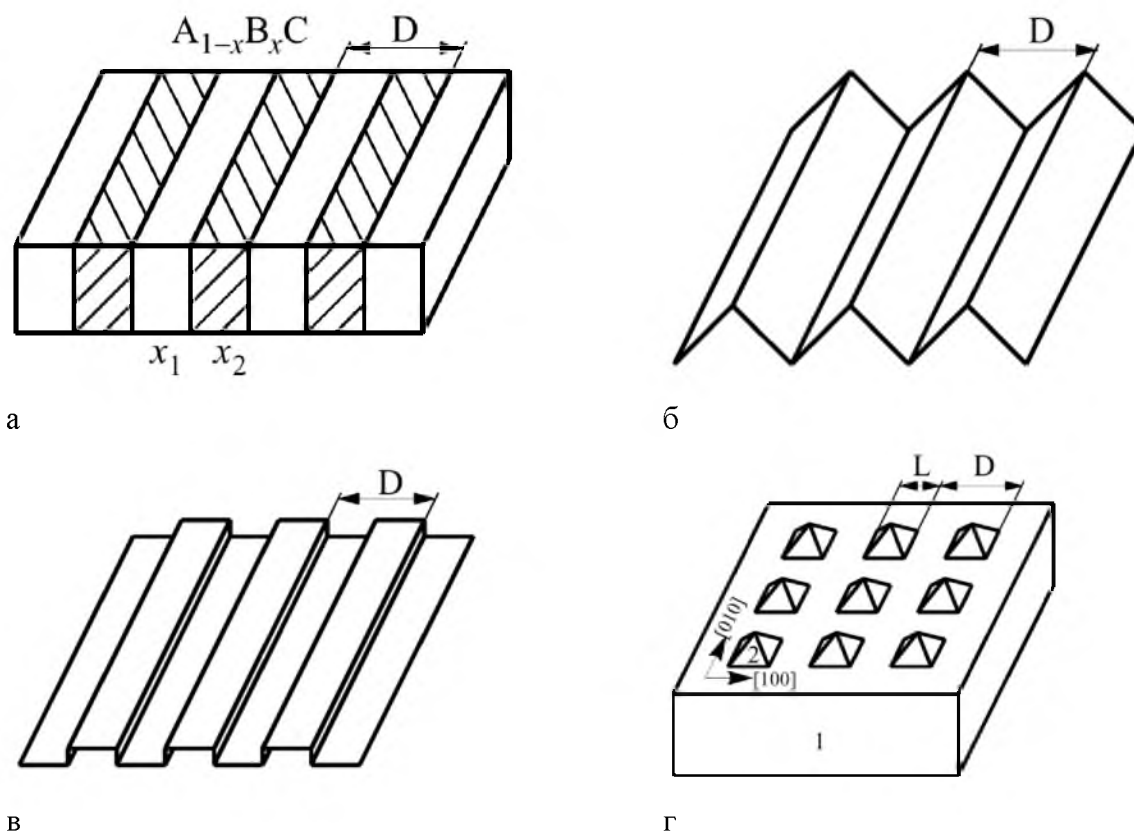


Рис.11. Различные классы спонтанно возникающих наноструктур:

а – структуры с модуляцией состава твердого раствора;

б – периодически фасетированные поверхности;

в – периодические структуры плоских упругих доменов;

г – упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков (2) на подложке (1).

Качественный прорыв в данной области связан с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах. Таким образом, были реализованы идеальные гетероструктуры с квантовыми точками с высоким кристаллическим совершенством, высоким квантовым выходом излучательной рекомбинации и высокой однородностью по размерам (~ 10 %). В полученных структурах были впервые продемонстрированы уникальные физические свойства, исследованы электронный спектр квантовых точек, и получены первые оптоэлектронные приборы, такие как, например, гетеролазеры на квантовых точках.

Самоорганизация – это процесс, приводящий к определенному упорядоченному расположению взаимодействующих атомов в твердом теле, соответствующему минимуму потенциальной энергии данной атомной системы.

Спонтанная самоорганизация в объеме и на поверхности твердого тела является эффективным нанотехнологическим средством создания квантовых шнуров и квантовых точек. Из числа таких процессов наиболее значимым и часто используемым является процесс спонтанной кристаллизации. Кристаллическое состояние вещества более устойчиво, чем аморфное, поэтому любая аморфная фаза имеет тенденцию к кристаллизации.

Одним из типов самоупорядочения является образование полупроводниковых островков при гетероэпитаксии. Он заключается в осаждении одного материала, образующего островок на подложке, состоящего из другого материала с близкой структурой и значениями параметров решетки. При этом возможны три варианта формирования поверхностных структур. Это – послойный (двухмерный) рост сплошной пленки в режиме, называемой модой **Франка-Ван-дер-Мерве**, образование и рост островков (трехмерный рост) – мода **Волмера-Вебера**) и комбинированный режим – мода **Странского-Крастанова**, когда пленка сначала растет послойно, а затем трансформируется в островковую структуру. Режим (мода) формирования поверхностных

структур определяется рассогласованием параметров решеток подложки и наносимого материала, а также соотношением между поверхностной энергией границы раздела этих материалов.

Механизм Франка-Ван дер Мерее

Осаждаемый материал смачивает подложку, постоянные решеток практически совпадают. Происходит послойный двухмерный рост (рисунок 12 а).

Механизм Фольмера-Вебера

Осаждаемый материал не смачивает подложку (это материалы, различные по свойствам, или с большим различием постоянных решеток). Происходит островковый (трехмерный) рост. Материал В стягивается в наноструктуры на поверхности подложки А (рисунок 12 б).

3. Механизм Странского-Крастанова (рисунок 12 в)

Осаждаемый материал смачивает подложку, но имеется рассогласование постоянных решеток (порядка нескольких процентов). Именно этот механизм роста используется для получения массивов квантовых точек, например квантовых точек InAs в матрице GaAs (рассогласование решеток 7%) или квантовых точек германия в кремниевой матрице (рассогласование 4%).

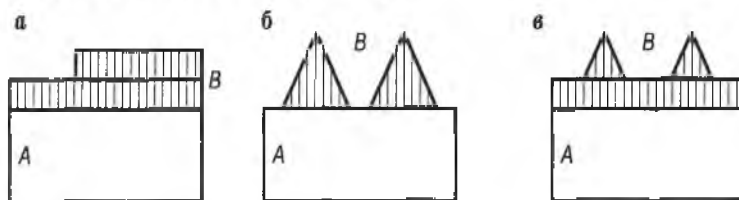


Рис. 12. Схемы трех типов начальной стадии гетероэпитаксиального роста. Материал В осаждается на подложку А

На начальном этапе идет послойный рост материала В на подложке А с образованием смачивающего слоя, а затем происходит переход к формированию трехмерных островков из материала В на покрытой подложке.

Каждая вертикальная атомная плоскость подложки продолжается в объеме островка, но из-за различия постоянных решетки материалов А и В островок становится напряженным (используется термин «когерентно напряженный»).

Постоянная решетки InAs больше, чем у GaAs. При осаждении InAs на подложку GaAs сначала формируется слой InAs. Этот слой из-за различия решеток - напряженный (ячейки как бы стремятся выгнуться). По мере увеличения толщины слоя упругая энергия растет, связи между атомами слоя начинают рваться, некоторые атомы частично освобождаются. Происходит перераспределение материала, и образуются трехмерные островки. Когда образуется островок, решетка InAs частично распрямляется и получается выигрыш в энергии. Образование трехмерных островков начинается после осаждения (1,6-1,7) слоев InAs.

После осаждения четырех монослоев получается плотный массив островков правильной формы. Если на островки InAs снова нарастить GaAs, получатся квантовые точки InAs (узкозонный полупроводник) в матрице GaAs (широкозонный).

Лекция 10

Зонная структура в кристаллах с квантовыми точками и квантовыми ямами

Для дальнейшего рассмотрения особенностей квантово-размерных элементов, в частности квантовых точек, необходимо привести некоторые оценочные величины, позволяющие представить их размеры, плотность и другие параметры. При этом в первую очередь важно построение энергетической зонной структуры.

В классической механике энергия частицы может принимать любое значение, говорят, что энергетический спектр классической частицы является непрерывным. Принципиальное отличие квантовой механики от классической состоит в том, что энергетический спектр частицы может быть как непрерывным, так и дискретным. При определенных обстоятельствах энергия частицы может принимать ограниченный набор значений. Поясним это на примере. На рис. 13а изображена одномерная прямоугольная потенциальная яма:

- если энергия частицы превышает значения $U(0)$, то частица может свободно перемещаться вдоль оси X ,
- если же энергия частицы меньше значения $U(0)$, то частица локализована в яме.

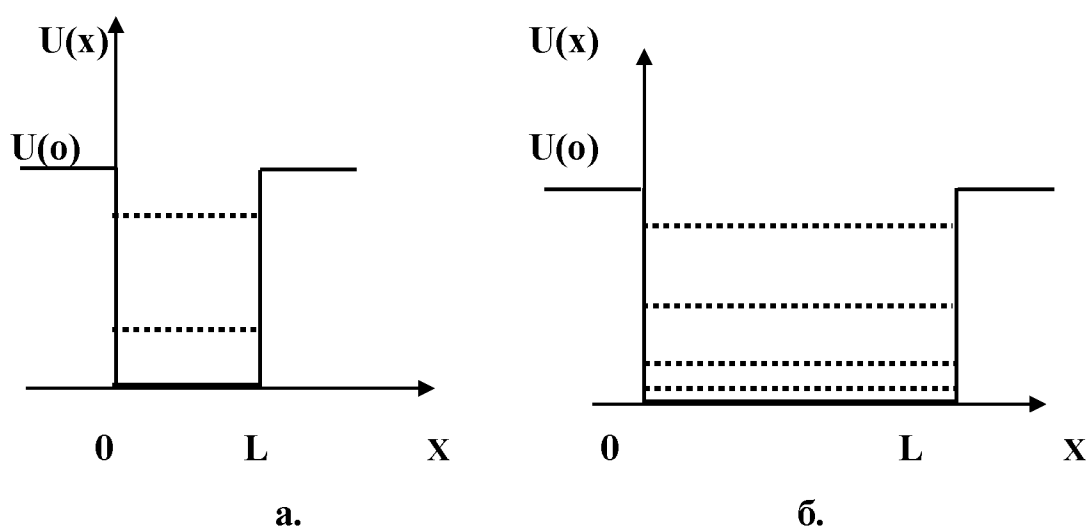


Рис.13. Одномерная прямоугольная потенциальная яма, $U(x)$ – потенциальная энергия, б - прямоугольная потенциальная яма отличается от случая А только большей шириной L .

В классической механике энергия частицы в этом случае имеет любое значение от 0 до $U(0)$, а в квантовой механике существует конечное число уровней энергии (минимум один в такой одномерной задаче). Число уровней зависит от ширины потенциальной ямы L , высоты потенциального барьера $U(0)$ и массы частицы. Если мы будем увеличивать ширину ямы, число уровней энергии в яме будет расти (рис.13б). При этом уровни будут располагаться все ближе и ближе друг к другу. В пределе, когда яма станет бесконечно широкой, энергетический спектр станет непрерывным.

Для свободной частицы с эффективной массой m^* , движение которой в кристалле в направлении оси X ограничено непроницаемыми барьерами, разрешенные значения волновых векторов k имеет вид

$$k = n\pi/L = 2\pi/\lambda(n)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, λ -длина волны частицы, а энергия основного состояния по сравнению с состоянием без ограничения возрастает на величину

$$\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2 m^* L^2$$

Это увеличение энергии называется энергией равномерного квантования. Поэтому рассмотренный эффект часто называют **квантово-размерным эффектом**.

Рассмотрим теперь гетеропереходы с квантовыми ямами.

- Гетеропереходом называется контакт двух различных по химическому составу полупроводников (они различаются ширинами запрещенных зон, постоянными кристаллической решетки и др. параметрами).
- Гетероструктурой называется полупроводниковая структура с несколькими гетеропереходами.

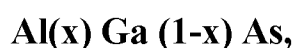
Все материалы, из которых делаются гетероструктуры, относятся к центральной части периодической системы элементов (табл.1).

**Таблица 1. Центральная часть Периодической таблицы элементов.
Показаны элементы II – VI групп, которые широко
используются в современной технологии гетероструктур**

II	III	IV	V	VI
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In		Sb	Te
Hg				

Каждый элемент III группы может вступать в соединение с любым элементом V группы. При этом возникает соединение элементов III и V групп, так называемые AIII BV. Наиболее часто используемое в технике соединение – арсенид галлия GaAs.

Для получения твердых растворов могут использоваться два или большее число отдельных соединений. Например – соединение: алюминий – галлий – мышьяк,



Где x – доля узлов элементов III группы, занятых атомами Al, а $(x - 1)$ – доля узлов элементов, занятых атомами Ga.

В гетероструктурах с квантовыми ямами средний узкозонный слой имеет толщину порядка нескольких сотен ангстрем, что приводит к расщеплению электронных уровней вследствие эффектов размерного квантования.

Идея использования структур с гетеропереходами в полупроводниковой электронике была выдвинута Г.Кремером и Ж.И.Алферовым, которые сформулировали концепцию полупроводниковых лазеров на основе двойной гетероструктуры $\text{Al}(x)\text{Ga}(1-x)\text{As} - \text{GaAs}$, и в 2000 г. получили Нобелевскую премию. Исследование свойств гетероперехода GaAs/AlGaAs и

совершенствование технологии выращивания структур – дало возможность реализовать режим лазерной генерации при комнатной температуре.

На рис.14 изображена двойная гетероструктура. Проведем мысленный эксперимент: будем уменьшать толщину среднего слоя. Ситуация с точностью до наоборот отвечает описанной выше для одномерной потенциальной ямы: для тонких слоев начинают проявляться эффекты размерного квантования, непрерывный спектр «сменяется» дискретным набором уровней энергии.

- Каков характерный размер (в данном случае толщина слоя), при котором начинает играть существенную роль квантовомеханические эффекты?

- Он должен быть сопоставим с длиной волны электрона (дырки), которая вблизи дна зоны проводимости – $E(c)$ (потолка $E(v)$) составляет десятки постоянных решетки, т.е. толщина слоя должна быть в пределах одного – двух десятков нанометров.

- Подобные гетероструктуры с тонкими (несколько нанометров) слоями называют «квантовыми ямами».

- Энергетический спектр определяет спектр излучения структуры и энергия испускаемого фотона [$E(1)$ и $E(2)$] испускаемого при рекомбинации электрона и дырки определяется уже не только ширинами запрещенных зон $E(g)$ материалов А и В, но и шириной слоя (потенциальной ямы, поэтому $E(2) > E(1)$).

Исследование свойств гетероперехода GaAs / AlGaAs и усовершенствование технологии выращивания структур дало возможность реализовать непрерывный режим лазерной генерации при комнатной температуре и создать полупроводниковый лазер на двойной гетероструктуре. При этом инверсная населенность для получения стимулированного излучения достигнута инжекционным способом. Инжекцией называют процесс введения неравновесных носителей заряда. Образование неравновесных носителей заряда в зоне проводимости возможно, например в результате облучения фотонами или частицами с энергией большей $E(g)$. Концентрация носителей заряда, вызванная термическим возбуждением называют равновесной.

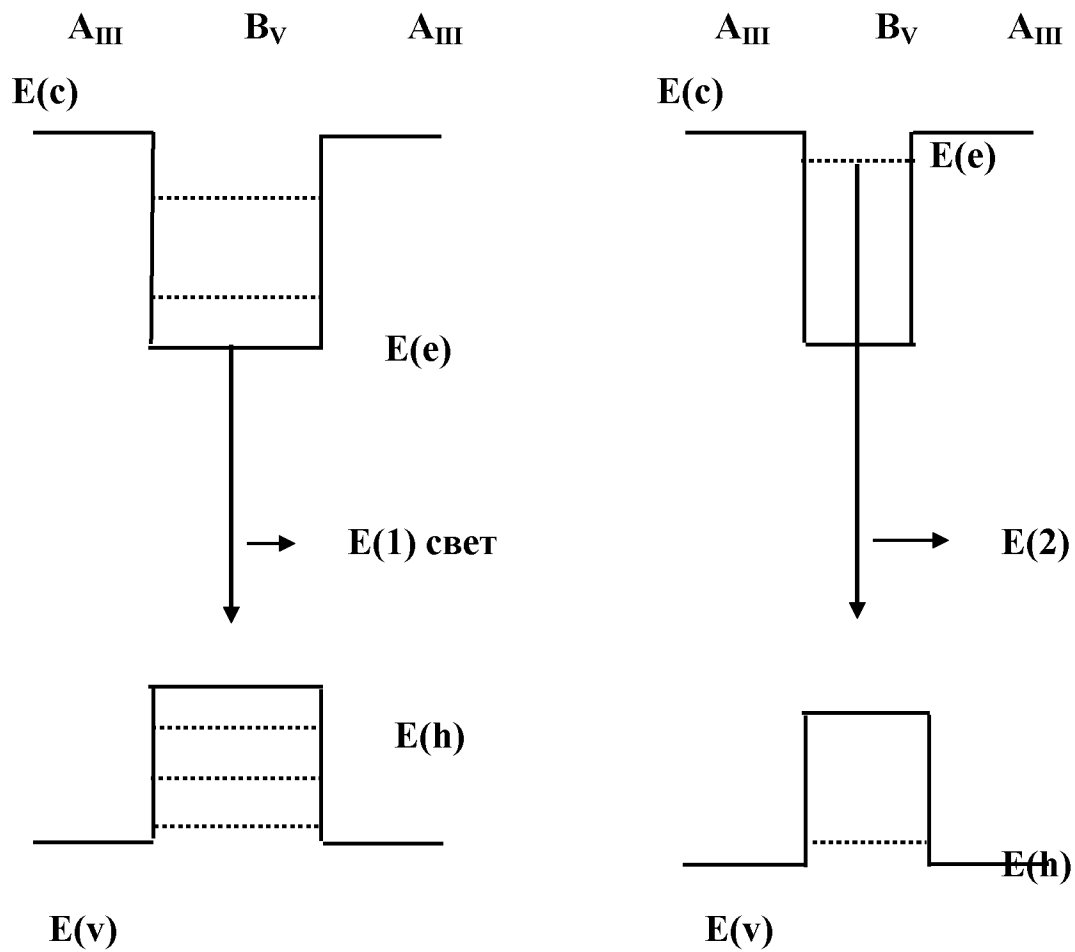


Рис.14. Энергетическая зонная диаграмма двойной гетероструктуры

E(c) и E(v) – края зоны проводимости и валентной зоны.

E(e) и E(h) – уровни размерного квантования для электронов и дырок.

E(1) и E(2) – энергия испускаемого фотона при рекомбинации электрона и дырки.

Лекция 11

Самоорганизация квантово-размерных структур

Одним из важнейших вопросов, стоящих перед нанотехнологией – как заставить молекулы группироваться определенным способом, самоорганизовываться, чтобы в итоге получить новые материалы или устройства.

При ионном синтезе дисилицида кобальта (CoSi_2) удалось формировать квантово-размерные структуры – квантовые точки и квантовые проволоки.

“Самоорганизация” наноструктур понимается в широком смысле, как самопроизвольное возникновение макроскопического порядка в первоначально однородной системе.

Среди спонтанно–упорядоченных наноструктур, можно выделить четыре большие класса. Это:

- структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников;
- периодически фасетированные поверхности;
- периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты);
- упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных системах.

Различные классы спонтанно возникающих наноструктур.

Хотя причина неустойчивости однородного состояния различна для каждого класса наноструктур, причина упорядочения в неоднородном состоянии - общая для всех классов наноструктур. Во всех этих системах соседние домены различаются постоянной кристаллической решетки и (или) структурой поверхности, и, следовательно, доменные границы являются источниками дальнедействующих полей упругих напряжений.

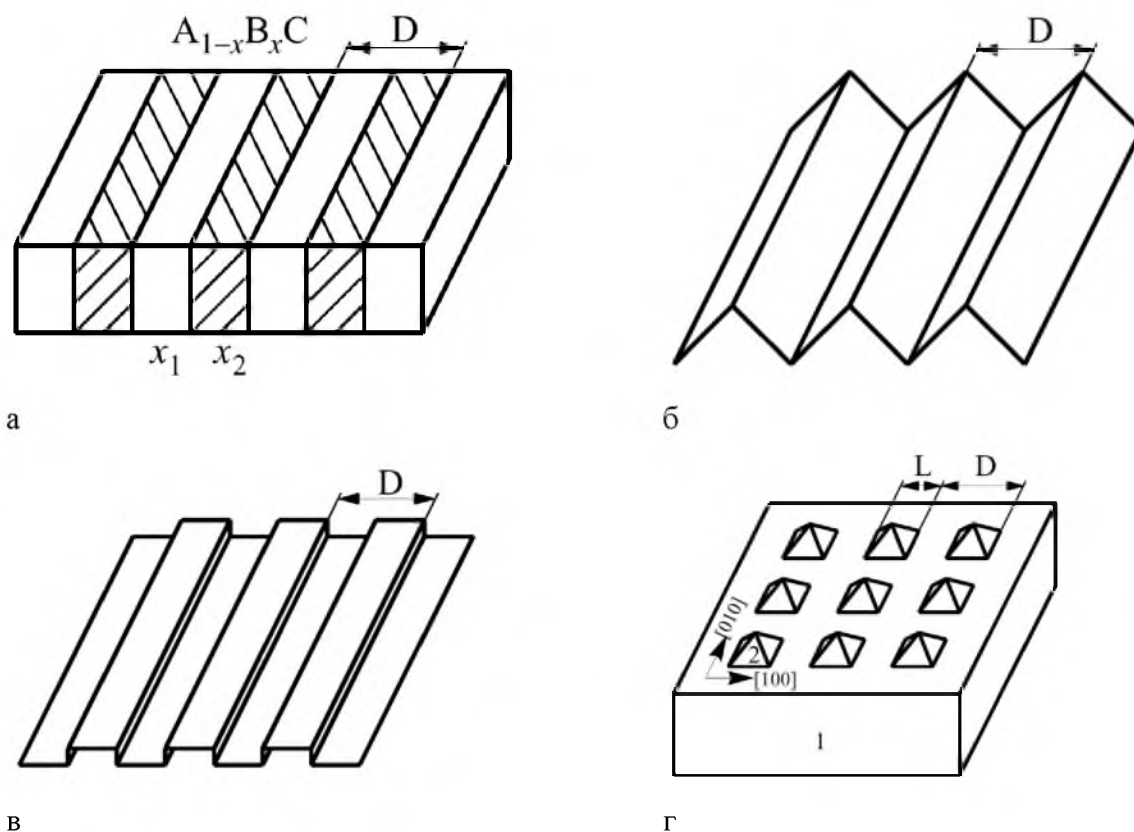


Рис. 15 Квантово-размерные структуры

а – структуры с модуляцией состава твердого раствора;

б – периодически фасетированные поверхности;

в – периодические структуры плоских упругих доменов;

г – упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков (2) на подложке (1).

Это позволяет использовать единый подход ко всем четырем классам упорядоченных наноструктур и рассматривать их как равновесные структуры упругих доменов, соответствующие минимуму свободной энергии.

Качественный прорыв в данной области связан с использованием эффектов самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных полупроводниковых системах. Таким образом, были реализованы идеальные гетероструктуры с квантовыми точками с высоким кристаллическим совершенством, высоким квантовым выходом излучательной рекомбинации и высокой однородностью по размерам ($\sim 10\%$). В полученных структурах были впервые продемонстрированы уникальные физические свойства, исследован электронный спектр квантовых точек, и получены первые

оптоэлектронные приборы, такие как, например, гетеролазеры на квантовых точках.

Ионный синтез для объемных наноразмерных электронных структур

Развитие новых направлений электроники, в частности, наноэлектроники, где реализуются принципиально новые приборные структуры, сдерживается в настоящее время, не отсутствием новых идей, а совершенно недостаточными возможностями технологической реализации отдельных элементов и устройств в целом.

Современные национальные программы выхода на проектные нормы по элементам ИС \square 0.1 мкм базируются главным образом на существующих (традиционных) технологических подходах и процессах, хотя совершенно очевидно, что достижение таких параметров потребует создания высокопрецизионного (и соответственно, очень дорогого) оборудования, использования новых материалов и технологических сред. Для такого оборудования существенным становится и снижение производительности процессов. Достаточно упомянуть, что практически единственная в настоящее время технология, позволяющая создавать квантово-размерные элементы, молекулярно-лучевая эпитаксия, обладает всеми выше перечисленными недостатками, является достаточно уникальной и мало распространена даже в наиболее богатых и развитых странах мира (США, Япония).

Глобальная тенденция уменьшения размеров элементов ИС сочетается в то же время с другими отчетливо наблюдаемыми особенностями развития:

- – для кремниевой технологии резко увеличивается размер исходных пластин: в настоящее время уже реально используются пластины диаметром 300 мм;
- – планарная (т.е. “двумерная”) технология постепенно становится трехмерной (3D) и на первый план выходят задачи, становящиеся в некоторых странах предметом национальных программ, в частности программа многоуровневой металлизации (США);

- – все более актуальной становится программа создания и применения гетероструктур, сочетающих не только использование дополнительных к полупроводниковой, например кремниевой основе, материалов (проводники, диэлектрики), но и других полупроводников, в данном случае, например германия (Si–Ge структуры).

Выше перечисленные требования и тенденции развития заставляют обращать внимание на опыт и идеи, накопленные в ходе разработки других физико-технологических направлений, к которым относится ионный синтез, т.е. создание гетероструктур при внедрении в подложку, например кремниевую пластину, ионов другого вещества, что может приводить к образованию химического соединения. Типичными примерами таких соединений кремния могут служить силициды, оксиды и нитриды кремния, и, наконец, карбид кремния.

Интерес к созданию структур с размерами элементов в области нанометров и большой плотностью таких элементов $\sim (10^{11} \div 10^{12}) \text{ см}^{-2}$ проявился в 90-х годах прошлого столетия в связи с обнаружением в таких системах квантово-размерных эффектов, которые к настоящему времени позволяют разделить эти структуры на следующие типы:

- квантовые точки (КТ), (quantum dots (QD)) – структуры, у которых во всех трех направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний (в зависимости от масштаба рассмотрения структура считается нульмерной или трехмерной);

- квантовые проволоки (КП), (quantum wires (QWr)) – структуры, у которых в двух направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний, а в третьем направлении представляют собой макроскопическую величину;

- квантовые стенки (КС), иначе квантовые ямы, (quantum wells (QW)) – структуры, у которых в одном направлении размер составляет несколько межатомных расстояний, а в двух других направлениях представляет собой макроскопическую величину.

Гетероструктуры с пространственным ограничением носителей заряда во всех трех измерениях (квантовые точки) реализуют предельный случай размерного квантования в полупроводниках, когда модификация электронных свойств материала наиболее выражена. Электронный спектр идеального квантового объекта представляет собой набор дискретных уровней, разделенных областями запрещенных состояний, и соответствует электронному спектру одиночного атома, хотя реальный квантовый объект при этом может состоять из сотен тысяч атомов.

При рассмотрении физических механизмов спонтанного возникновения упорядоченных наноструктур принято различать две принципиальные возможности. Во-первых, упорядоченные наноструктуры могут возникать в замкнутых системах, например, при отжиге образцов или при длительном прерывании роста. Такие структуры являются равновесными, и для их описания используется термодинамический подход. Во-вторых, упорядоченные структуры могут возникать в открытых системах в процессе роста кристалла. Эти структуры не являются равновесными, и для их описания применяется кинетическое рассмотрение.

Интерес к формированию наноразмерных структур в системе “кремний-германий” в последние годы резко возрастает. Это связано не только с ранее прогнозируемыми возможностями приборных применений, но и с улучшением качества технологии создания таких структур, что обусловлено, прежде всего, углублением понимания процессов формирования, основанных на самоорганизации. Анализ имплантированных поверхностей производился с помощью АСМ. После облучения и отжигов поверхность кремния претерпевает изменения, представленные на рисунках 16а. Как видно из представленных рисунков, облученная поверхность становится шероховатой, причем размеры характерных элементов возрастают после проведенных отжигов. Для получения дополнительных деталей о свойствах поверхности использовался фазовый анализ. Когда сканируется рельеф поверхности в модуляционном режиме (т.е. кантилевер колеблется на резонансной частоте) на ступеньке

происходит не только изменение амплитуды колебаний кантилевера, но и изменяется фаза за счет сдвига частоты колебания (рис. 16в). Поэтому измерение фазы выходного сигнала может дать дополнительную информацию о рельефе полученных образцов. На рис. 16б, показаны результаты измерения фазового контраста для увеличенной части поверхности неотожженного образца (рис. 16а), по которым можно судить, что образованные наноразмерные структуры упорядочены.

Формирование шероховатости (в том числе упорядоченной) на поверхности кремния после внедрения ионов германия связано с образованием обогащенных атомами германия кластеров внутри слоя внедрения, что приводит к деформированию облученной поверхности кремния. Причем, размеры наблюдаемых неоднородностей соответствуют размерам объектов, проявляющих квантово-размерные эффекты («квантовые точки»). Таким образом, с помощью ионного синтеза структур Ge-Si обнаружен процесс формирования квантово-размерных структур.

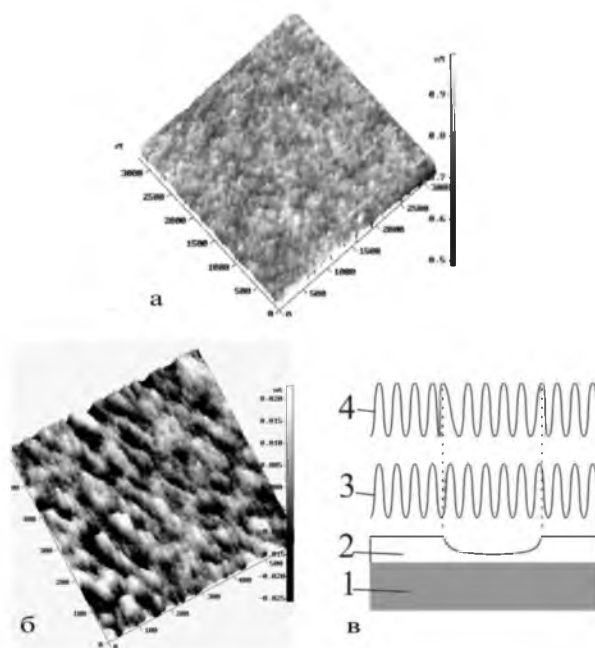


Рис.16. Топография (а) и фазовый контраст (б) в трехмерном виде образца p – Si(111), облученного ионами Ge, (в) –схематично показаны изменения фазы сигнала поступающего от зонда при измерениях фазового контраста 1- подложка, 2 – поверхность образца, 3- управляющий сигнал, поступающий на кантилевер, 4 – выходной сигнал, полученный с кантилевера с измененной фазой.

Заключение

Развитию нанотехнологии во многом способствовало постоянное совершенствование традиционных методов изготовления полупроводниковых приборов, таких как химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия и электронно-лучевая литография. Кроме того, применение сканирующих атомарно острых зондов и саморегулирующих процессов значительно расширило возможности создания твердотельных наноструктур. Нанотехнологические приемы постоянно совершенствуются. Появляются все новые и новые методы.

Глобальная тенденция уменьшения размеров элементов интегральных схем сочетается в то же время с другими отчетливо наблюдаемыми особенностями развития:

- для кремниевой технологии резко увеличивается размер исходных пластин: в настоящее время уже реально используются пластины диаметром 300 мм;

- планарная (т.е. “двумерная”) технология постепенно становится трехмерной (3D) и на первый план выходят задачи, становящиеся в некоторых странах предметом национальных программ, в частности программа многоуровневой металлизации;

- все более актуальной становится программа создания и применения гетероструктур, сочетающих не только использование дополнительных к полупроводниковой, например кремниевой основе, материалов (проводники, диэлектрики), но и других полупроводников, в данном случае например германия (Si–Ge структуры).

Выше перечисленные требования и тенденции развития заставляют обращать внимание на опыт и идеи, накопленные в ходе разработки других физико-технологических направлений, к которым, по-нашему мнению, безусловно, относится ионный синтез, т.е. создание гетероструктур при внедрении в подложку, например кремниевую пластину, ионов другого вещества, что может приводить к образованию химического соединения.

Типичными примерами таких соединений кремния могут служить силициды, оксиды и нитриды кремния, и, наконец, карбид кремния.

Для исследования квантово-размерных структур применяется ряд методов:

- Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) (scanning tunneling microscopy – STM);
- Атомно-силовая микроскопия (АСМ) (atomic force microscopy – AFM);
- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (transmission electron microscopy – TEM);
- Сверхвысоковакуумная отражательная электронная микроскопия (СВВ ОЭМ) (reflection high energy electron diffraction – RHEED);
- Электронная оже-спектрометрия (ЭОС) (electron Auger spectrometry);
- Комбинационное рассеяние света (КРС) (Raman scattering spectrometry);
- Вторичная электронная масс-спектрометрия (ВИМС) (secondary-ion mass spectroscopy – SIMS).

С помощью ионного синтеза удается формировать квантово-размерные структуры – квантовые точки и квантовые проволоки, в частности – при ионном синтезе дисилицида кобальта (CoSi_2). Для исследования морфологических поверхности дисилицида кобальта нами были использованы математические методы, такие как Фурье анализ, Фрактальный анализ и Вейлет анализ.

С помощью фрактального, вейвлет и Фурье анализов исследованы упорядоченные и неупорядоченные структуры поверхности CoSi_2 , наблюдаемые сканирующей туннельной микроскопией. Установлена взаимосвязь между фрактальным размером и степенью упорядоченности поверхности фазы дисилицида кобальта, а также показана корреляция фрактального анализа и Фурье-анализа. Проведен вейвлет анализ пространственно упорядоченных структур и сделана попытка определения формы этих структур в зависимости от параметров вейвлета.

Джаманбалин К.К.

Учебно-методическое пособие

**Методы получения и исследования
квантово-размерных структур**

Подписано в печать 15.10. 2015 г.

Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Объем 4,5 п.л. Тираж 300 экз.

Отдел оперативной печати

Костанайского социально-технического университета

г. Костанай, ул. Герцена, 27