ПРЕЗЕНТАЦИЯ ДИСЦИПЛИНЫ:

Нанотехнологии в производстве изделий электронной техники

(раздел 3)

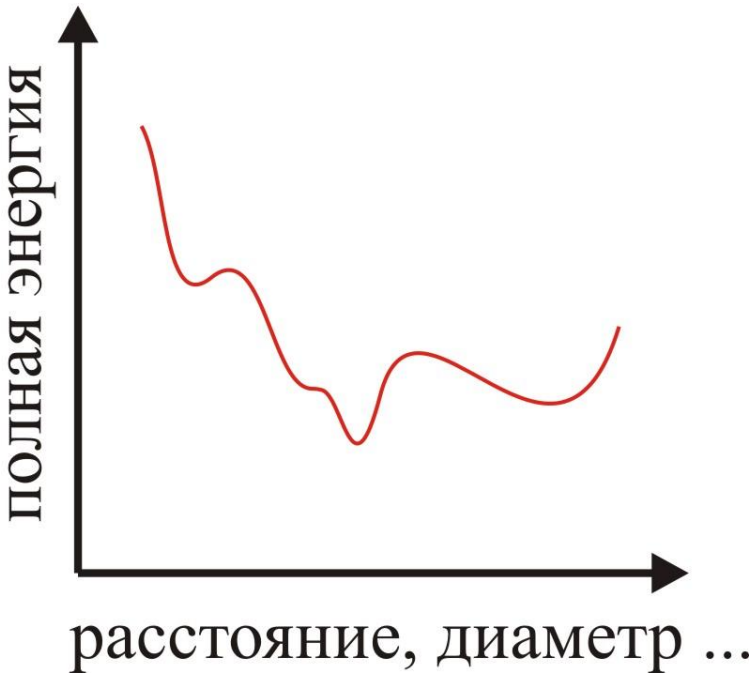
Мигас Дмитрий Борисович

доктор физ.-матем.наук, профессор

Процессы самосборки и самоорганизации

Самосборка

Саморегулирование является одной из наиболее общих закономерностей в природе. Оно осуществляется различными путями, но всегда с одной общей целью – обеспечить наибольшую устойчивость системы. В нанотехнологии практическое применение нашли *самосборка* (*self-assembling*) и *самоорганизация* (*self-organization*).

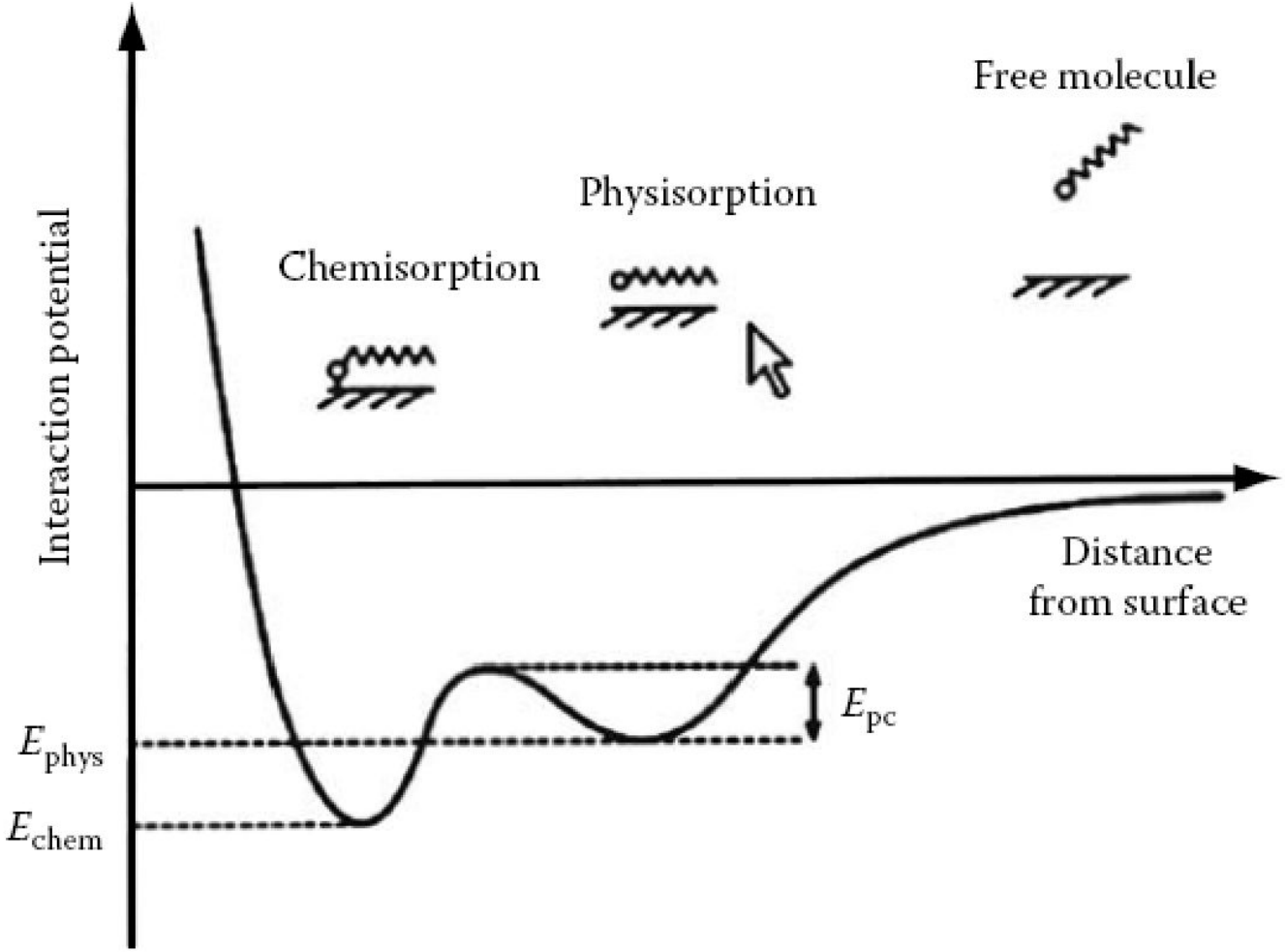


Самосборка

Самосборка (***self-assembling***) **– это процесс адсорбции и формирования специфического расположения молекул на твердой поверхности. Ее движущей силой является хемосорбция, которая проявляется в высокоэнергетических реакциях между адсорбатом и адсорбирующей поверхностью. В отличие от сильного взаимодействия между адсорбируемой молекулой и поверхностью, взаимодействие между самими молекулами остается слабым.**

Самосборка

Взаимодействие молекулы $SH(CH_2)_{n-1}CH_3$ на поверхности Au(111)



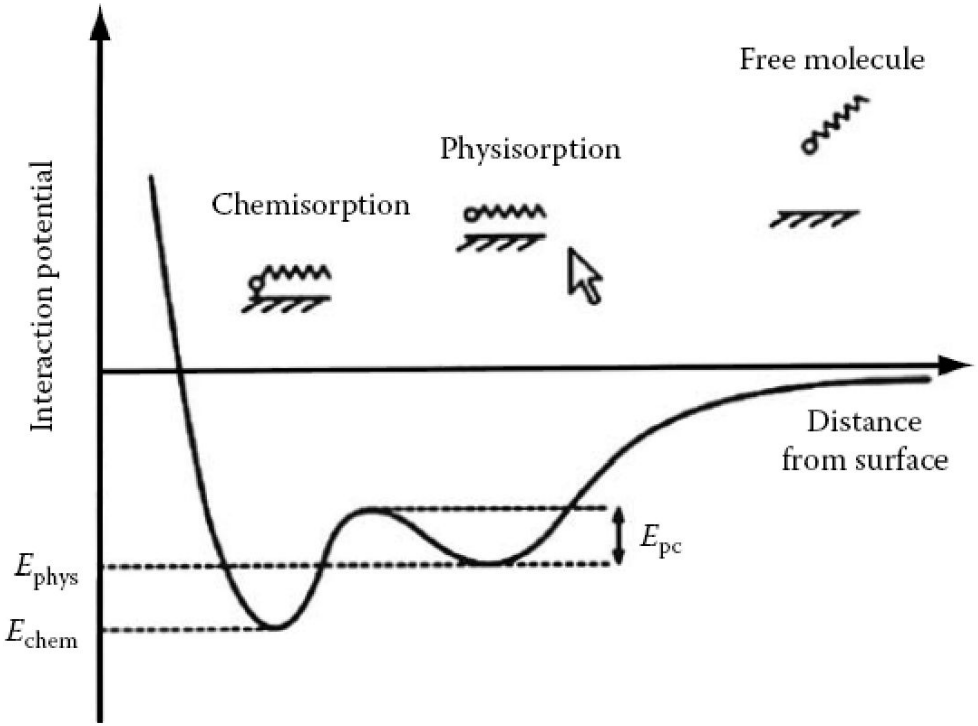
Самосборка

На энергетической диаграмме взаимодействия молекулы $SH(CH_2)_{n-1}CH_3$ с поверхностью золота (111) отчётливо видны два минимума, соответствующие процессам хемосорбция и физосорбции. Процесс физосорбции в основном обусловлен силами Ван-Дер-Ваальса, либо образованием водородной связи атомами водорода, когда атом водорода «распределяет» единственный электрон для образования двух связей с двумя соседними атомами (очень слабая связь, встречается в полимерных материалах), либо силами электростатического взаимодействия, когда подложка и адсорбирующаяся молекула обладают разными зарядами. Процесс хемосорбция приводит к образованию химической связи между молекулой и подложкой.

Самосборка

Наличие минимума, обусловленного физосорбцией, желательно для процесса самосборки, т.к. представляет возможность «правильно» сориентировать молекулу в пространстве. Причём величина E_{pc} должна быть сопоставима с температурой синтеза (kT). В противном случае молекула может быть «заблокирована» в этом локальном минимуме и процесс самосборки замедлится.

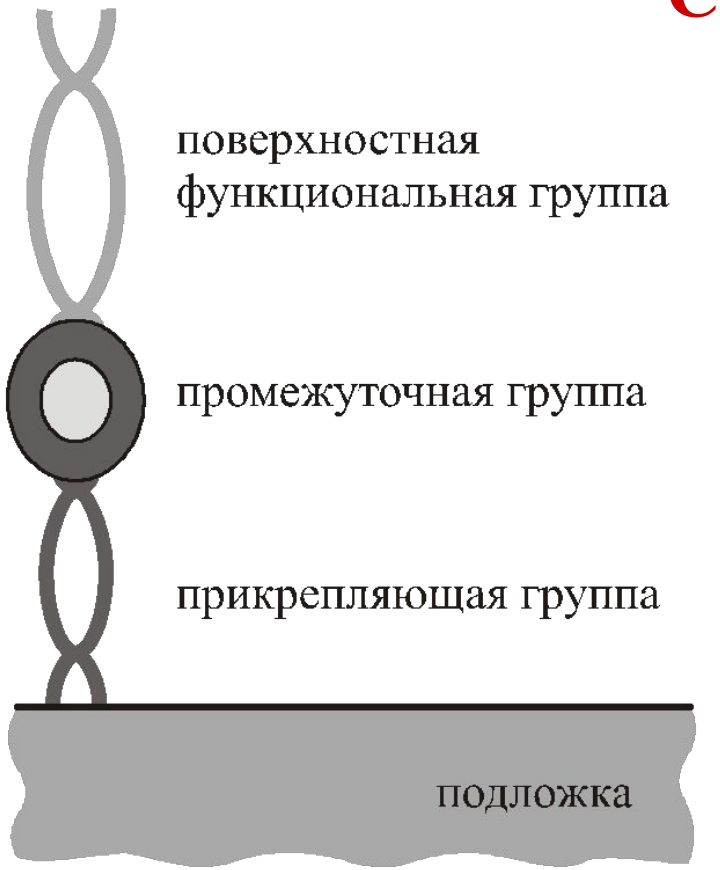
$$\sim exp\left(-\frac{E_{pc}}{kT}\right)$$



Самосборка

Пленки мономолекулярной толщины, сформировавшиеся по механизму самосборки, имеют очень низкую плотность дефектов, достаточно стабильны и отличаются механической прочностью. Их используют в качестве трафарета для литографических процессов. При этом нанометровое разрешение достигается путем использования зондов сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа.

Самосборка



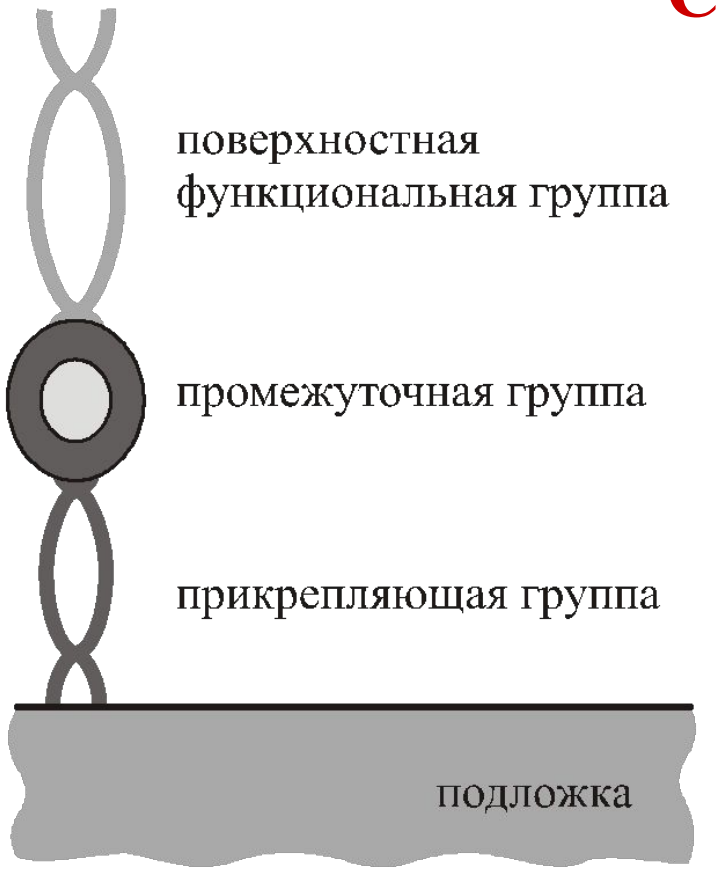
аминовые группы (Nh_2)
галогены (Cl, I, ...)
алкильные группы (CH_3, C_2H_5, ...)

CH_2-группы
фенильные группы (C_6H_5)

силаны $RSiX_3$
($R = CH_3$, C_2H_5 ..., $X = CH_2$, O, Cl)
тиол (RSH)

Молекулярные блоки должны содержать три основные функциональные группы: группу, прикрепляющую их к поверхности, промежуточную группу и поверхностную функциональную группу. Эти группы не являются взаимозаменяемыми.

Самосборка



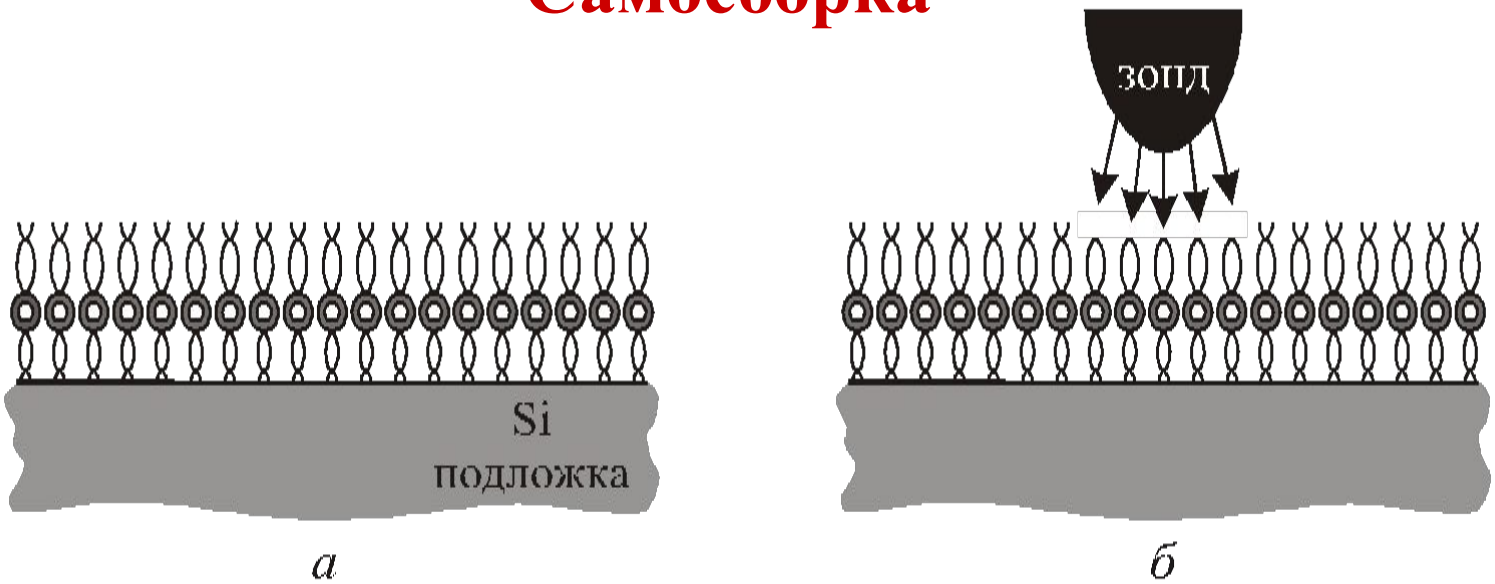
аминовые группы (Nh_2)
галогены (Cl, I, ...)
алкильные группы (CH_3, C_2H_5, ...)

CH_2-группы
фенильные группы (C_6H_5)

силаны $RSiX_3$
($R = CH_3$, C_2H_5 ..., $X = CH_2$, O, Cl)
тиол (RSH)

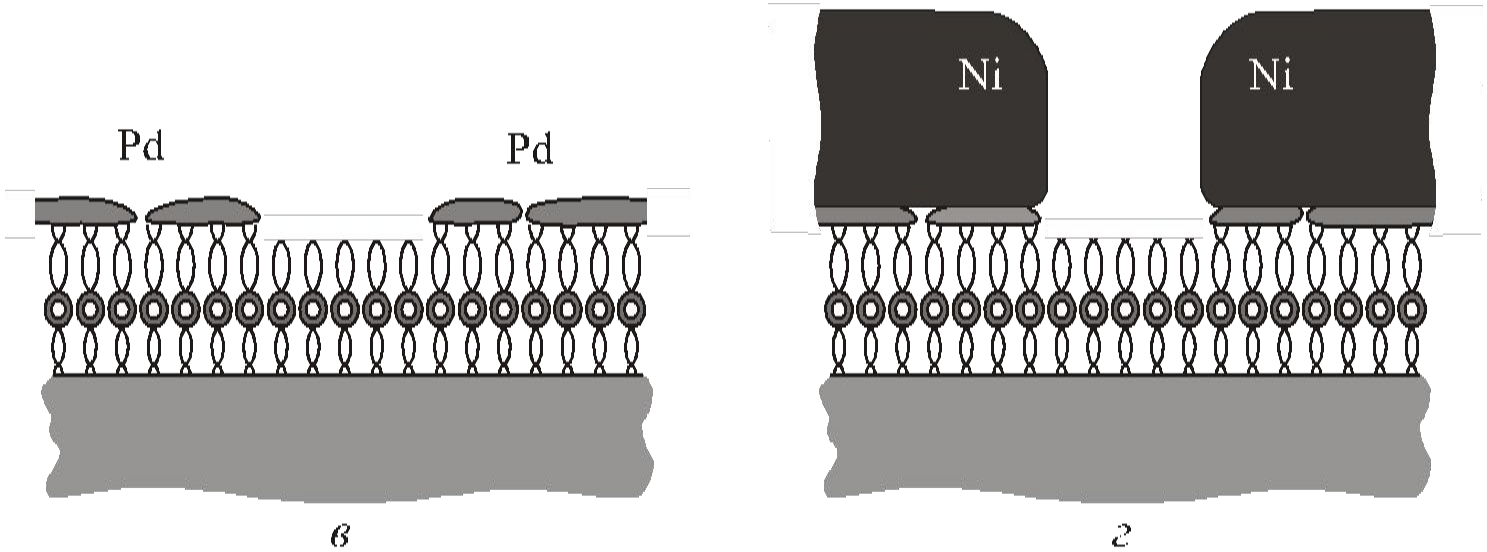
Функции позиционирования и распознавания лучше реализуются при использовании органических групп. Комбинация различных по составу групп постоянно приводит к появлению новых форм самосборки.

Самосборка



Перед нанесением пленки кремниевую подложку очищают и пассивируют водородом в растворе HF. Затем ее оку-нают в раствор органосиланового мономера и высуши-вают, чтобы сформировать на ее поверхности пленку мономолекулярной толщины. Созданную мономолекуляр-ную пленку толщиной порядка 1 нм обрабатывают по требуемому рисунку низкоэнергетическими электронами, инжектируемыми с зонда сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа.

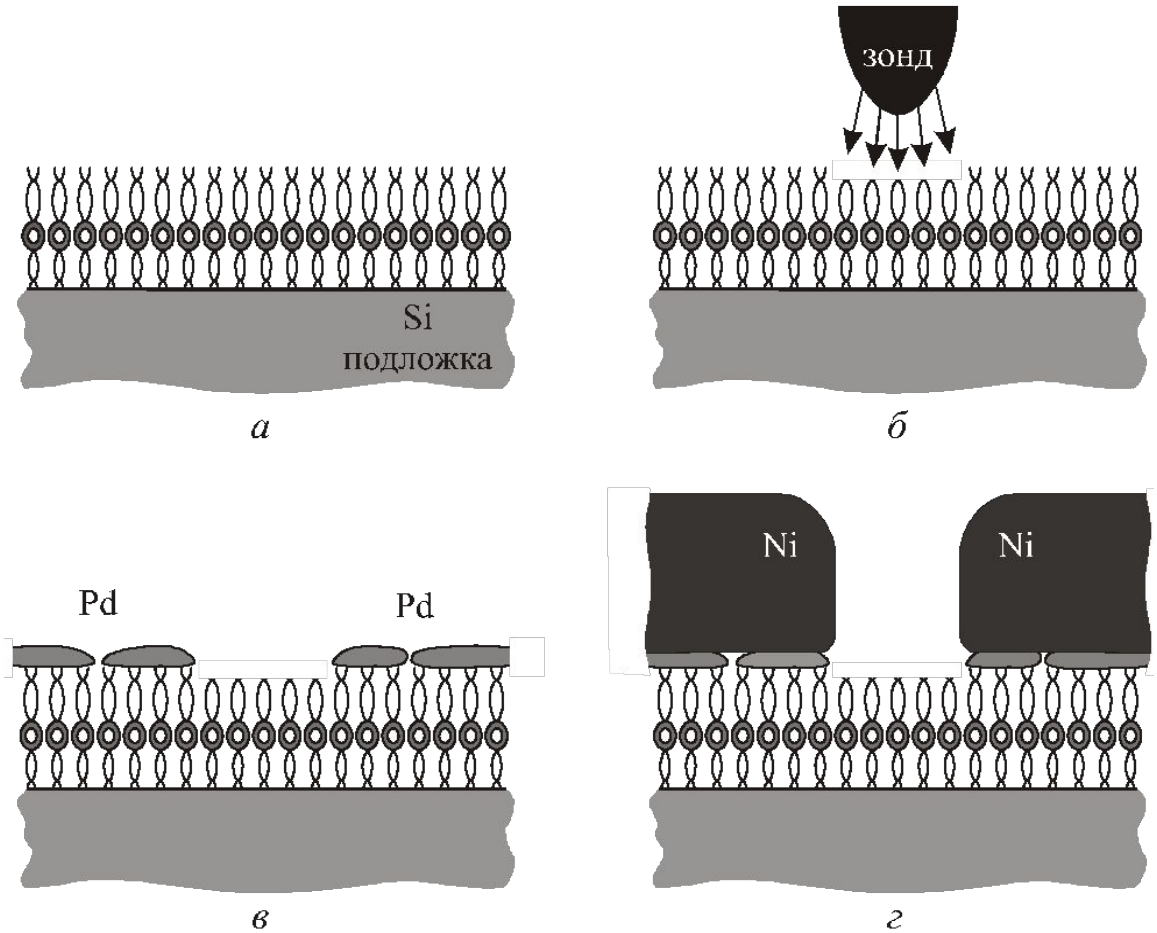
Самосборка



Образец окунают в раствор с коллоидными частицами Pd, которые прикрепляются к необлученным областям пленки. Затем образец снова высушивают и помещают в ванну для электролитического осаждения никеля. Островки палладия на поверхности служат каталитическими центрами для осаждения никеля. За счет бокового роста никелевых островков на палладии промежутки между палладиевыми островками заполняются, и образующаяся толстая пленка никеля имеет сплошную бездефектную структуру.

Самосборка

Созданная профилированная металлическая пленка используется в качестве маски при последующем травлении. Практически достижимое разрешение составляет 15 – 20 нм, хотя теоретически предельный минимальный размер элемента интегральной микросхемы ограничивается размером используемых для самосборки молекул.



Самоорганизация в объемных материалах

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. Закономерности этого процесса определяются индивидуальными физико-химическими свойствами среды и внешними условиями. Главной характеристикой среды является ее температура.

Самоорганизация в объемных материалах

Процесс спонтанной кристаллизации

Образование кристаллических зародышей приводит к уменьшению энергии системы на величину

$$\Delta g = g_{am} - g_{cr},$$

где g_{cr} и g_{am} – энергии кристаллической и аморфной фаз, соответственно, в расчете на единицу объема. Понижению объемной энергии противостоит увеличение поверхностной энергии появляющихся зародышей. Появление зародышей с радиусом r и удельной поверхностной энергией σ^* приводит к общему изменению свободной энергии системы на величину

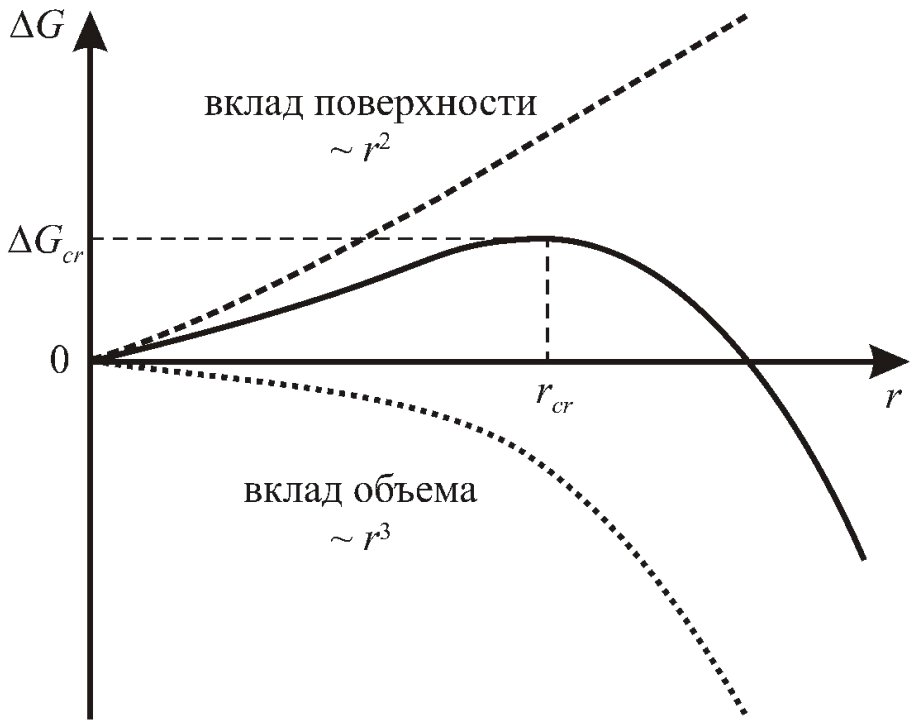
$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - 4/3\pi r^3 \Delta g,$$

которая немонотонно изменяется с изменением размера (радиуса) зародышей.

Самоорганизация в объемных материалах

Процесс спонтанной кристаллизации

Образование поверхности зародышей требует совершения работы над системой, в то время как формирование кристаллического объема зародышей освобождает энергию в системе. Изменение свободной энергии имеет максимум для кластера с критическим радиусом



$$r_{cr} = 2\sigma^*/\Delta g$$

Самоорганизация в объемных материалах

Процесс спонтанной кристаллизации

Зарождение кристаллических кластеров с радиусом меньше и больше критического требует меньшего изменения свободной энергии, чем для кластера критического размера, и система в таких условиях оказывается нестабильной. На процессы зародышеобразования могут оказывать существенное влияние примеси, адсорбирующиеся на поверхности образующихся частиц. Понижение поверхностной энергии, обусловленное адсорбцией, существенно влияет на критический размер зародыша. Это влияние может быть использовано для направленного воздействия на зародышеобразование при соответствующем подборе адсорбирующихся компонентов.

Самоорганизация в объемных материалах

Процесс спонтанной кристаллизации

Зародыши с критическим размером имеют благоприятные энергетические условия для последующего роста. Скорость образования кристаллитов v_n пропорциональна концентрации зародышей с критическим размером и скорости их роста:

$$v_n \sim \exp(-\Delta G_{cr}/k_B T)\exp(-E_a/k_B T),$$

где ΔG_{cr} – изменение свободной энергии системы при образовании критического зародыша, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Член $\exp(-E_a/k_B T)$ – вклад диффузии атомов в зарождение и последующий рост зародышей. Он характеризуется энергией активации E_a.

Самоорганизация в объемных материалах

Процесс спонтанной кристаллизации

Поскольку ΔG_{cr} обратно пропорционально T^2, скорость образования кристаллитов изменяется как $-1/T^3$ в экспоненциальном множителе. Зарождение каждой определенной кристаллической фазы происходит в узком температурном интервале, ниже которого ничего не происходит, а выше процессы образования и распада зародышей протекают чрезвычайно быстро, не предоставляя возможности для роста даже зародышам с критическими размерами.

Спонтанная кристаллизация широко используется для создания структур с квантовыми точками без использования литографических методов. Этим методом формируют нанокристаллы в неорганических и органических материалах.

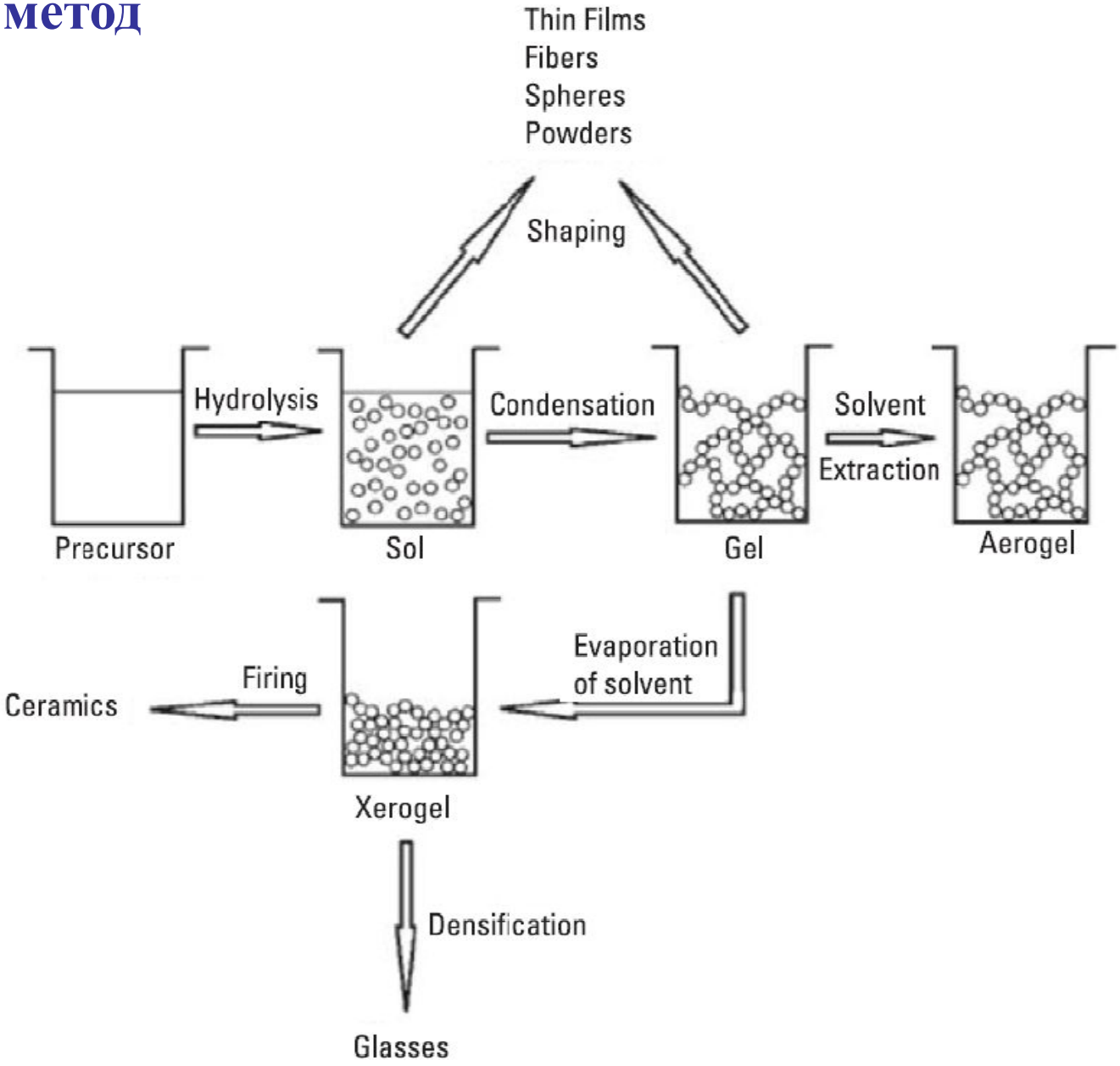
Самоорганизация в объемных материалах

Золь-гель метод

Золь-гель-технология **– метод создания нанокристаллитов в неорганических материалах. Раствор коллоидных частиц размером 1 – 100 нм в жидкости называют *золем* (*sol*). *Гель* (*gel*) – это сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров, представляющих промежуточное между жидким и твердым состояние. Золь-гель процесс включает стадии получения золя и последующий перевод его в гель посредством химических превращений в жидкой коллоидной системе, что приводит к образованию сетки или каркаса и придает ей определенные свойства твердого тела. Пленкообразующая жидкая композиция наносится на поверхность подложки и при термообработке в процессе золь-гель превращений переходит в твердое состояние, где возможно заметное уплотнение геля и изменение его структуры. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизационной структурой.**

Самоорганизация в объемных материалах

Золь-гель метод



Самоорганизация в объемных материалах

Кластерное осаждение

В случае *кластерного осаждения* (*cluster deposition*) для формирования исходной пленочной композиции, состоящей из атомов/молекул полупроводника и диэлектрика, используется обычное химическое осаждение, электронно-лучевое или лазерное испарение, магнетронное распыление. Нанокристаллиты полупроводника зарождаются непосредственно в процессе нанесения пленки, если температура подложки поддерживается достаточно высокой для инициирования кристаллизации. Последующая термообработка нанесенной пленки при более высокой температуре обычно ставит своей целью увеличение размеров зародившихся кристаллитов или в случае слоистой структуры используется для коалесценции малых кристаллитов и образования сплошного слоя.

Самоорганизация в объемных материалах

Ионная имплантация

С помощью *ионной имплантации* (*ion implantation*) осуществляется внедрение ионов какого-либо вещества в пленку полупроводника или диэлектрика. Имплантированные атомы неравномерно распределены по толщине пленки – их концентрация максимальна на глубине в соответствии с проецированным пробегом ионов с выбранной энергией. Последующая термообработка приводит к формированию кристаллитов требуемого размера. Применение ионной имплантации обеспечивает создание квантовых точек в виде нанокристаллитов и квантовых пленок в виде наноразмерных слоев.

Самоорганизация в объемных материалах

Получение нанокристаллитов полупроводников $A^{II}B^{VI}$, а также Au, Ag и Pt в коллоидных растворах

Нанокристаллиты полупроводников $A^{II}B^{VI}$, а также Au, Ag и Pt могут быть выращены и в коллоидных растворах. Часто блокируют быструю агломерацию коллоидных частиц, для чего в жидкие органические растворы солей металла и галогеносодержащих соединений добавляют стабилизирующий агент. Объединение коллоидных частиц приводит к образованию нанокристаллитов, размер которых (1 до 100 нм) определяется температурой, скоростью перемешивания реагентов и концентрацией стабилизатора. Коллоидные кластеры могут долго существовать в жидкой фазе, не осаждаясь и не коагулируя, благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности.

Реакция получения кластеров коллоидного золя золота:

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au + 2HCl + 3O_2$$

Самоорганизация в объемных материалах

Получение нанокристаллитов полупроводников $A^{II}B^{VI}$, а также Au, Ag и Pt в коллоидных растворах

По отношению к жидкой фазе коллоидные кластеры могут быть разделены на две группы: *гидрофильные* и *гидрофобные*. Гидрофильные кластеры могут сорбировать на своей поверхности молекулы окружающей среды и образовывать с ними прочные сольватные комплексы, то есть кластеры этого типа окружены оболочкой. Гидрофобные кластеры не адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя. Однако их поверхность можно модифицировать ионами из раствора, при этом она приобретает положительный или отрицательный заряд.

Самоорганизация в объемных материалах

Твердотельные химические реакции

Твердотельные кластеры формируются в результате различных превращений в твердой фазе: в ходе твердотельных химических реакций, в результате спекания, под действием фотохимических реакций, в процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую, в ходе механохимических реакций. Многие химические реакции в твердом теле, например реакции разложения солей и комплексов металлов, сопровождаются образованием зародышей металлов или оксидов металлов с последующим их ростом за счет спекания.

Реакция термического разложения оксилата железа:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3CO_2 + 3CO + 5H_2O$$

Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

Из-за высокой растворимости большого количества неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении возможна кристаллизация растворенного материала из жидкой фазы. Высокая температура воды играет важную роль в трансформации материала прекурсора, поскольку при этом создается повышенное давление паров, а сама структура воды отличается от таковой при комнатной температуре. К тому же при высокой температуре изменяются свойства самих реагентов (растворимость, скорости диффузии, реакционная способность). Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наночастиц и нанотрубок. В ходе процесса эти параметры могут варьироваться для достижения максимально высокой скорости спонтанного зародышеобразования и узкого распределения наночастиц по размерам.

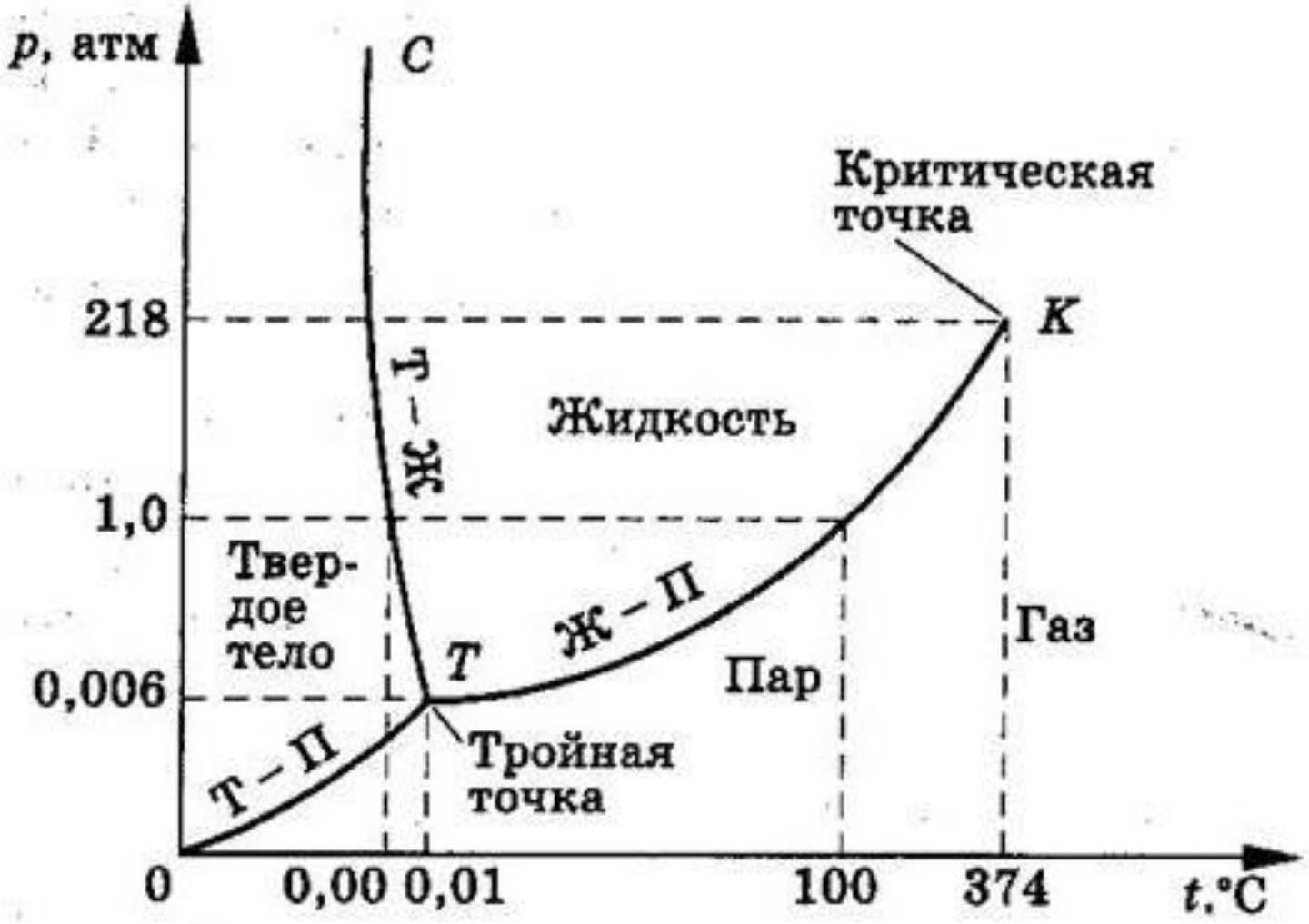
Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

Выбор растворителя не ограничивается лишь водой, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие, как толуол, бензол, спирт и т. д . Практически метод реализуется нагревом смеси реагентов в подходящем растворителе в автоклаве. Гидротермальный синтез проводится, как правило, при температурах 100-370 °С (критическая точка воды: 374,2 °С при 21,4 МПа). В случае использования высококипящих растворителей температура синтеза может достигать 600 °С. При более высоких температурах реализуют синтез в сверхкритических условиях.

Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез



Фазовая диаграмма воды

Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

Методы сольвотермального синтеза и синтеза в сверхкритических условиях позволяют получать самые разные типы наноструктур, начиная от простых веществ (Ge, Si), оксидов и халькогенидов, таких, как SiO_2, TiO_2, ZnO, PbS, ZnS, CdS и заканчивая сложными соединениями ($SrFe_{12}0_{19}$, $LaMnO_3$ и т.д.) и сложными нанострктурами (цеолиты, мезопористый диоксид кремния и диоксид титана). Нанокристаллы, полученные этим методом, обычно хорошо закристаллизованы, но имеют широкое распределение по размерам.

Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

Получение наностуктур TiO_2: наночастицы

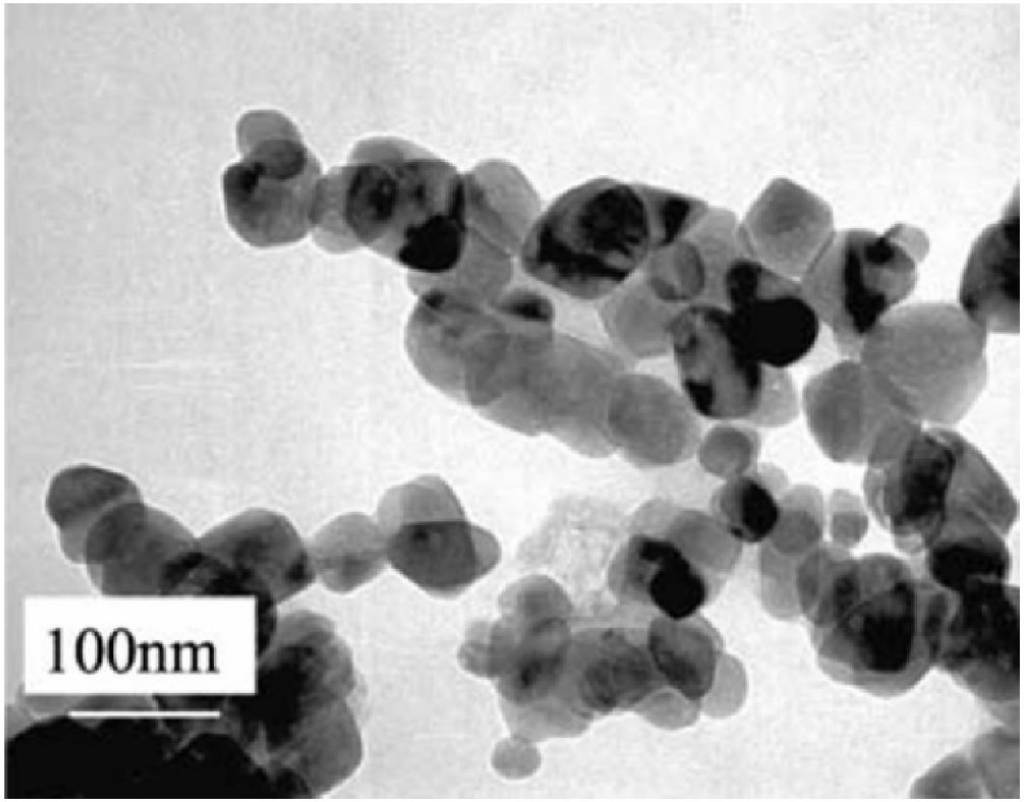


Figure 12. TEM images of TiO_2 nanoparticles prepared by the hydrothermal method. Reprinted from Yang, J.; Mei, S.; Ferreira, J. M. F. *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, *15*, 183, Copyright 2001, with permission from Elsevier.

Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

Получение наностуктур TiO_2: наношнуры

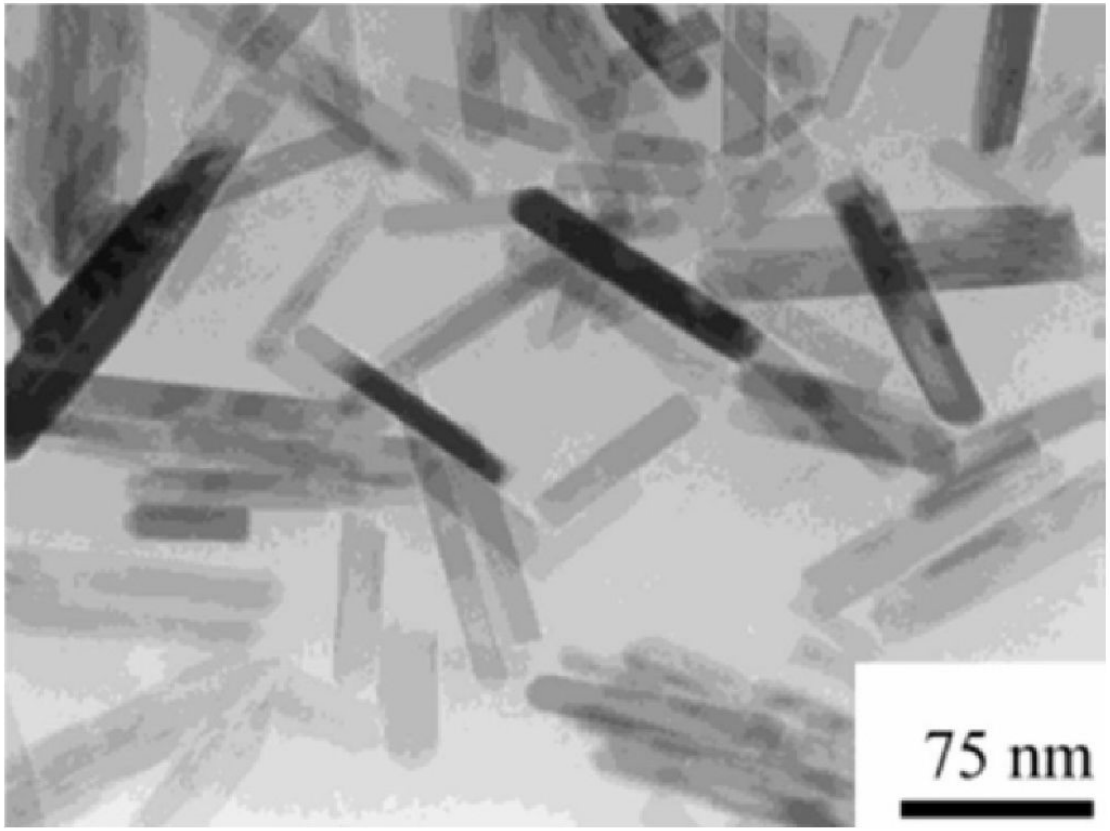


Figure 13. TEM image of TiO_2 nanorods prepared with the hydrothermal method. Reprinted with permission from Zhang, Q.; Gao, L. *Langmuir* **2003**, *19*, 967. Copyright 2003 American Chemical Society.

Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

Получение наностуктур TiO_2: наношнуры

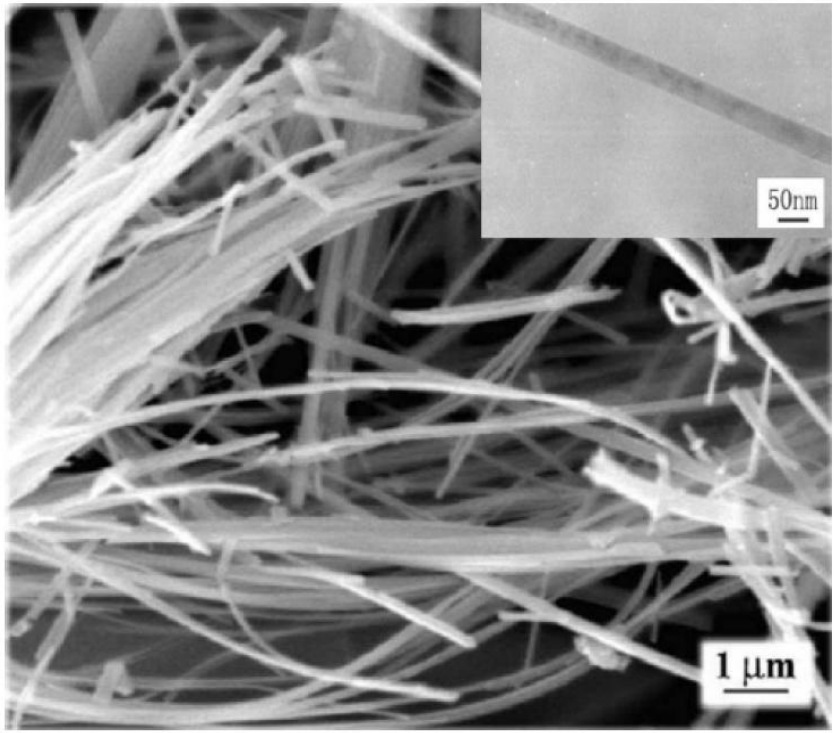
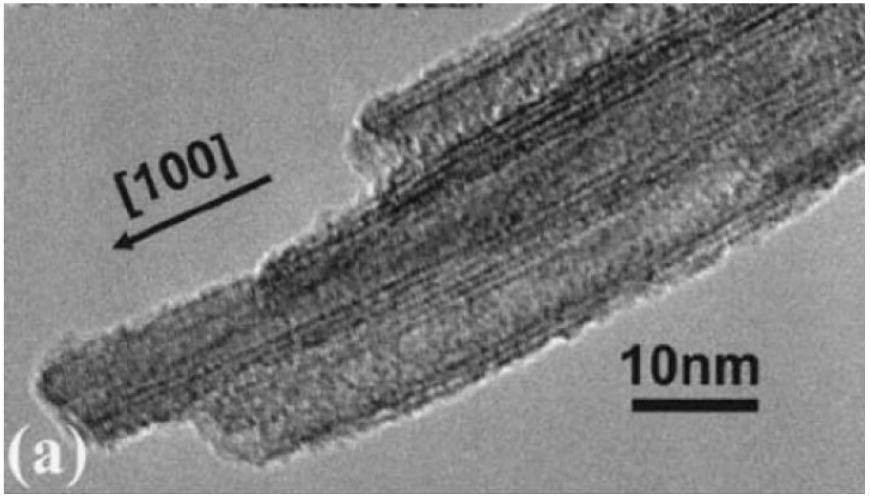


Figure 14. SEM images of TiO_2 nanowires with the inset showing a TEM image of a single TiO_2 nanowire with a [010] selected area electron diffraction (SAED) recorded perpendicular to the long axis of the wire. Reprinted from Zhang, Y. X.; Li, G. H.; Jin, Y. X.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Zhang, L. D. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 300, Copyright 2002, with permission from Elsevier.

Самоорганизация в объемных материалах

Гидротермальный и сольвотермальный синтез

Получение наностуктур TiO_2: нанотрубки



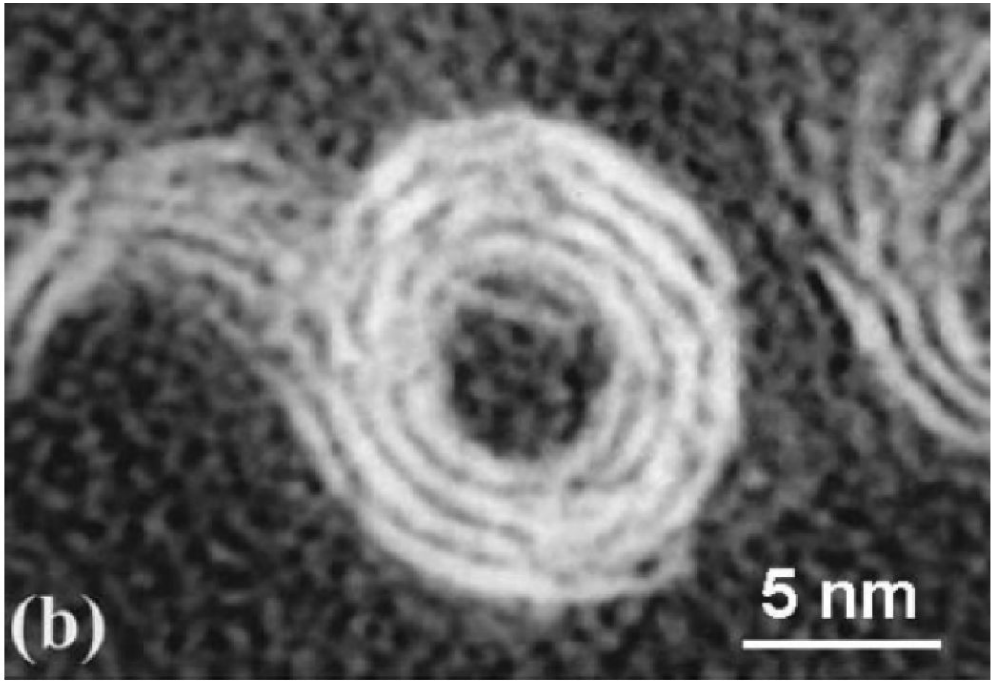


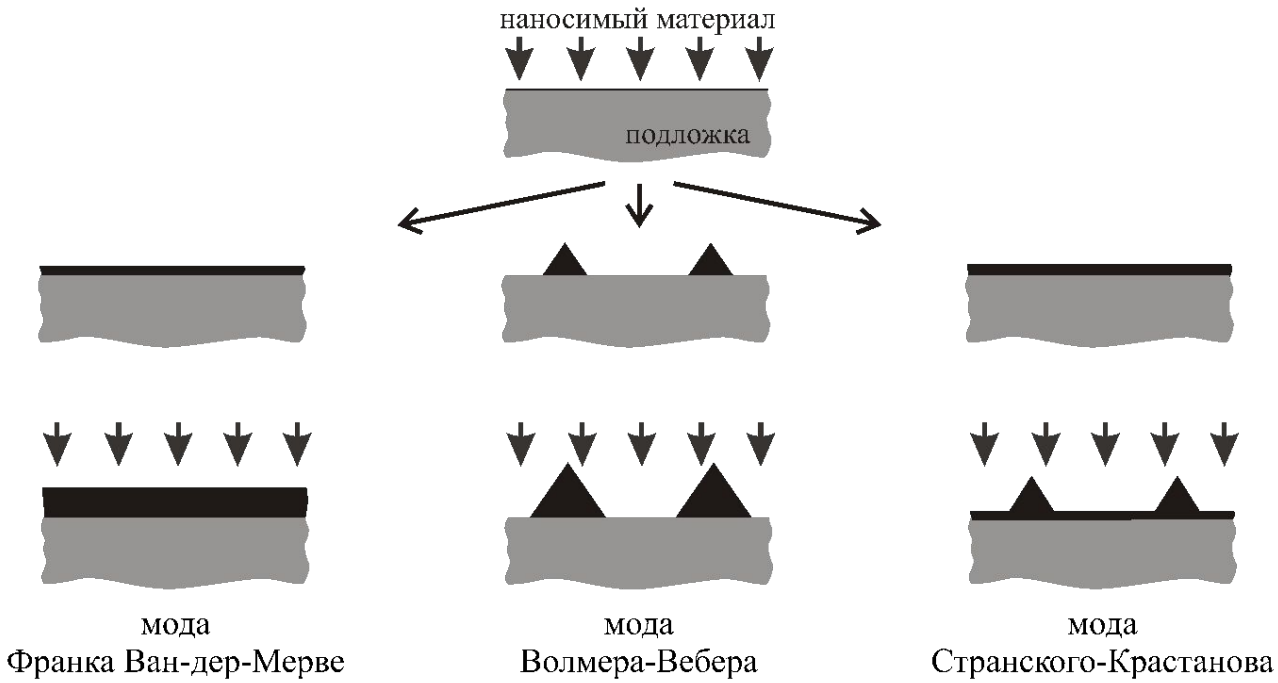
Figure 17. (a) HRTEM images of TiO_2 nanotubes. (b) Cross-sectional view of TiO_2 nanotubes. Reused with permission from B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang, *Applied Physics Letters 82*, 281 (2003). Copyright 2003, American Institute of Physics.

Самоорганизация в объемных материалах

Механохимический синтез

При механохимических способах получения нанокластеров используются шаровые и планетарные мельницы. Это позволяет не только измельчать массивное вещество, но также создавать новые химически активные поверхности, что приводит к возникновению новых соединений. Тек механохимический подход позволяет получать новые сплавы и интерметаллиды металлов, в частности при гораздо более низких температурах, чем при обычном плавлении.

Самоорганизация при эпитаксии

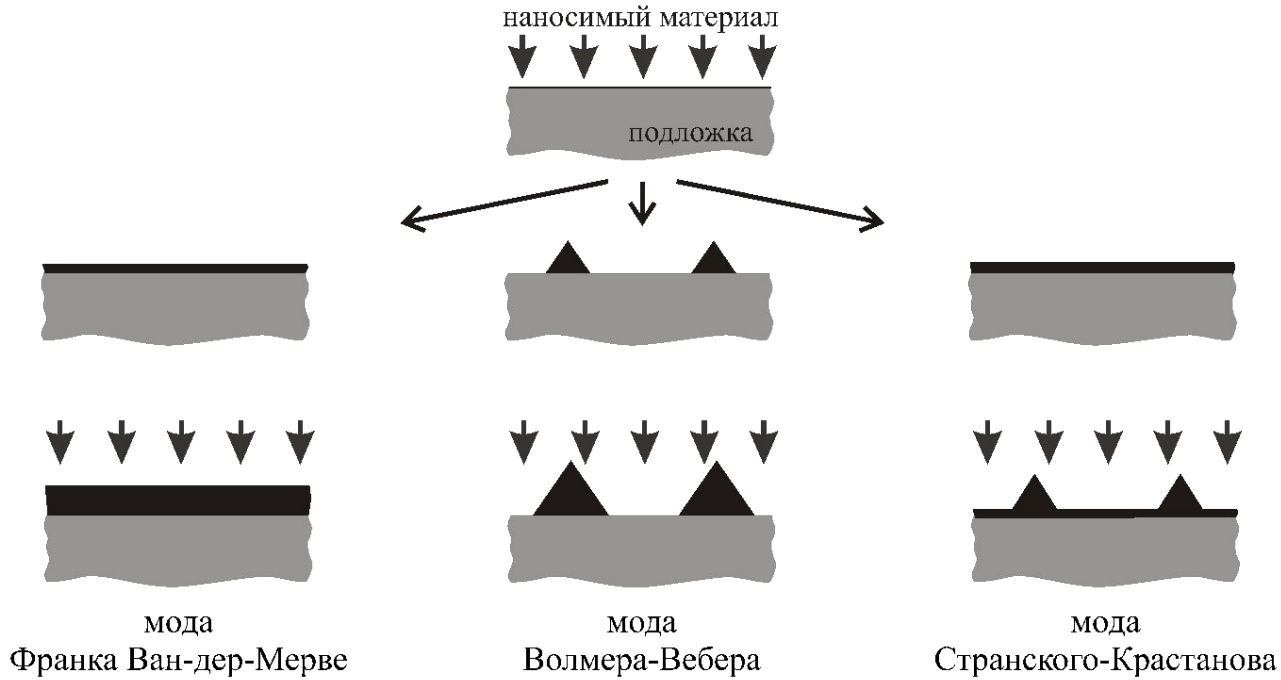


При осаждении одного материала на подложку из другого материала возможно три варианта формирования поверхностных структур: послойный рост сплошной пленки (двумерный рост) в режиме, называемом модой *Франка–Ван-дер-Мерве* (*Frank-Van der Merwe*), образование и рост островков (трехмерный рост) – мода *Волмера-Вебера* (*Volmer-Weber*), и комбинированный режим – мода *Странского-Крастанова* (*Stranski-Krastanov*), когда изначально пленка растет послойно, а затем трансформируется в островковую структуру.

Самоорганизация при эпитаксии

Послойное формирование рост пленок по механизму Франка–Ван-дер-Мерве имеет место, когда атомы материала пленки образуют более сильные связи с подложкой, чем друг с другом. Поэтому, пока не завершается формирование одного слоя, полностью покрывающего поверхность подложки, не начинается рост следующего слоя.
Формирование пленок островкового типа по механизму Волмера-Вебера происходит, когда атомы материала пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой.
В режиме Странского-Крастанова сочетаются послойный и островковый рост.
Режим (мода) формирования эпитаксиальных поверхностных структур определяется соотношением поверхностной энергии и энергии границы раздела материалов пленки и подложки, а также рассогласованием параметров их кристаллических решеток.

Самоорганизация при эпитаксии



$g_{sv} > g_{fs} + g_{fv}$ $\quad$ $g_{sv} < g_{fs} + g_{fv}$ $\quad$ $g_{sv} \approx g_{fs} + g_{fv}$

g_{sv} – поверхностная энергия подложки

g_{fv} – поверхностная энергия пленки;

g_{fs} – энергия на границе раздела подложка/плёнка.

E_{adh} – энергия адгезии $\quad$ $E_{adh} = g_{fv} + g_{sv} - g_{fs}$

$E_{adh} = 2\, g_{fv}$ (смачивание) $\quad$ $E_{adh} << 2\, g_{fv}$ (отсутствие смачивания)

Самоорганизация при эпитаксии

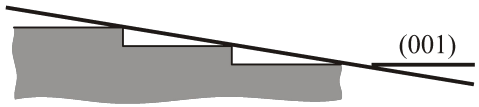
Все вышеприведенные энергетические аргументы справедливы для равновесного состояния системы. Формирование же эпитаксиальных пленок происходит в условиях, отличающихся от равновесных, что затрудняет их анализ и интерпретацию по энергетическим критериям. Кинетические эффекты, контролируемые температурой подложки и скоростью осаждения материала, существенно влияют на режим формирования поверхностных структур. Однако, энергетические соображения полезны для многих практических случаев, поскольку могут предсказывать поведение различных систем в равновесных и квазиравновесных условиях. Также не учитываются эффекты смешивания различных материалов.

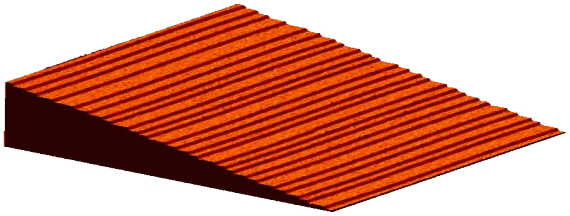
Самоорганизация при эпитаксии

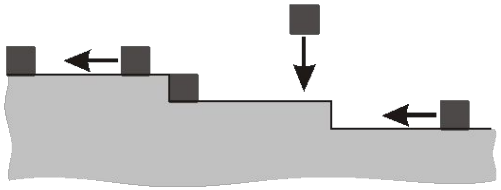
Если сумма поверхностной энергии эпитаксиальной пленки и энергии границы раздела меньше, чем поверхностная энергия подложки, (осаждаемый материал смачивает подложку), имеет место послойный рост пленки в режиме Франка–Ван-дер-Мерве. При этом формируются однородные псевдоморфные и напряженные сверхрешетки. Этот режим пригоден также для создания самоорганизующихся квантовых шнуров на вицинальных поверхностях кристаллов. *Вицинальными* (*vicinal*) называют поверхности, которые не являются равновесными для данного кристалла. Обычно это поверхности, слегка разориентированные относительно основных низкоиндексных плоскостей кристалла – на практике чаще всего используют разориентацию относительно (001) и (311) плоскостей.

Самоорганизация при эпитаксии

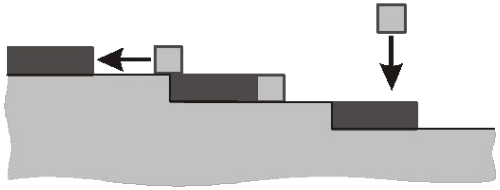
Формирование наноструктур на вицинальной поверхности





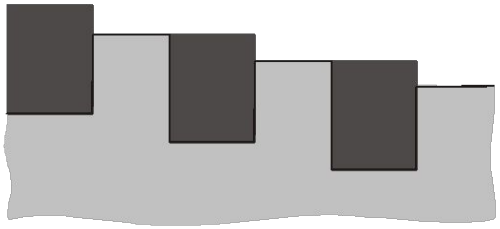


а



б

в



г

режим Франка Ван-дер-Мерве

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование наноструктур на вицинальной поверхности

Подготовленная вицинальная поверхность состоит из эквидистантно расположенных террас, плоскость которых совпадает с одной из низкоиндексных плоскостей кристалла. Высота каждой террасы – один моноатомный слой. Создание квантовых шнуров начинают с нанесения материала, из которого будет формироваться шнур. Температуру подложки выбирают, чтобы обеспечить достаточную диффузионную подвижность атомов наносимого материала на поверхности подложки. Осажденным атомам энергетически более выгодно прикрепляться к ступеньке террасы. Количество наносимого материала на много меньше сплошного моноатомного слоя. Это необходимо для того, чтобы оставить место на террасе для заполнения материалом подложки, что и делается после прекращения подачи материала шнура. Нанесение материала подложки продолжают до полного восстановления террас, которые при этом становятся на один моноатомный слой толще. Нанесение материала шнура, а затем подложки повторяют несколько раз, обеспечивая, таким образом, создание квантового шнура, встроенного в подложку.

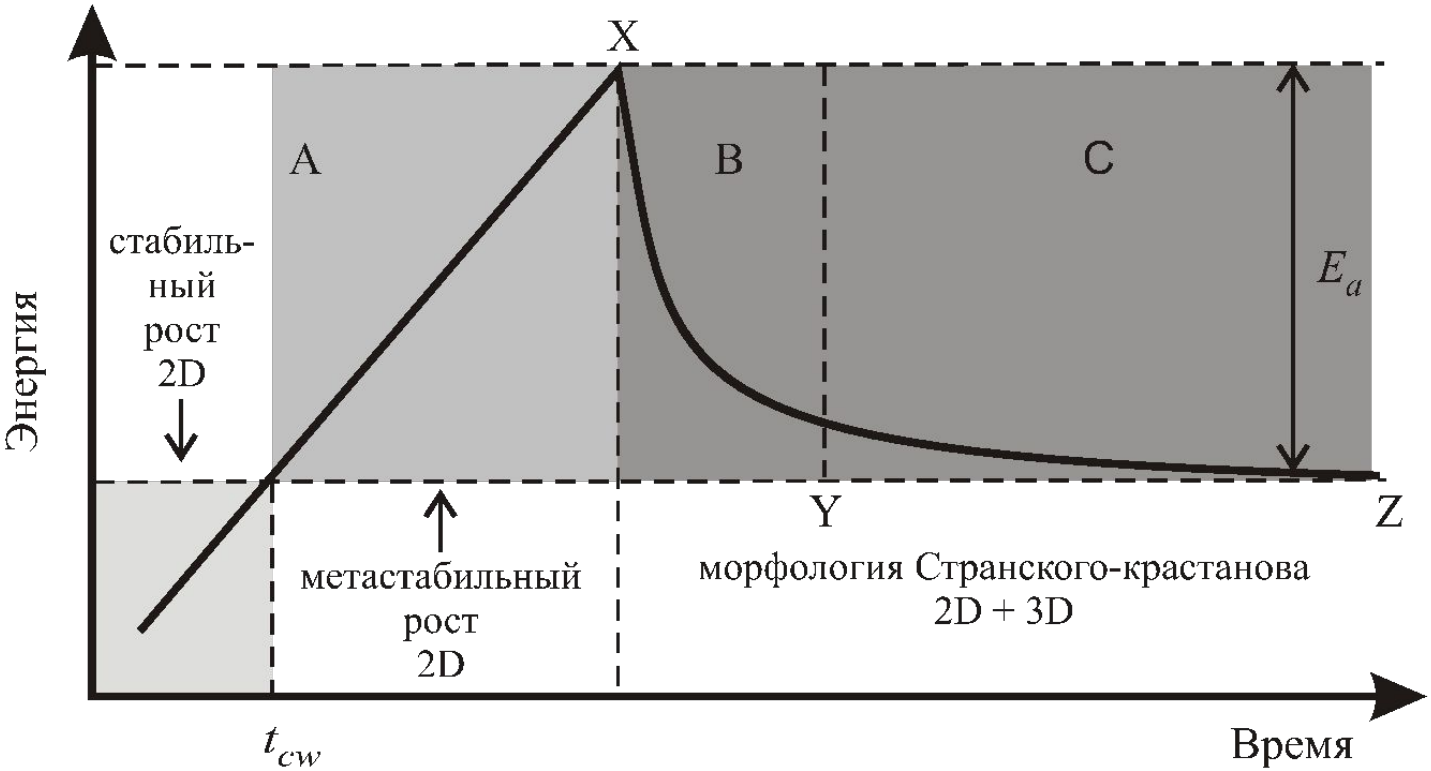
Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова (2D→3D переход)

Однородные напряженные эпитаксиальные пленки начинают расти послойно, даже когда имеется рассогласование решеток наносимого материала и подложки. Накопление энергии в напряженном состоянии по мере увеличения толщины пленки ведет к образованию островков, что понижает общую энергию в системе – режим Странского-Крастанова. Переход от двумерного послойного роста сплошной пленки к трехмерному росту островков (2D→3D переход) имеет место, когда межатомные расстояния в кристаллической решетке осаждаемого материала больше, чем в решетке подложки. Островковая структура энергетически более благоприятна для релаксации напряжений, нежели слоистая. Релаксация напряжений в двумерном слое происходит только в направлении, перпендикулярном плоскости этого слоя. В островке напряжения имеют возможность релаксировать как в самом островке, так и вокруг него.

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова (2D→3D переход)



Энергетический барьер E_a

Этап A : формирование двумерной эпитаксиальной пленки

Этап B : 2D→3D-переход

Этап C : Дальнейший рост островков по механизму дозревания

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова (2D→3D переход)

На начальном этапе A послойным ростом формируется двумерная эпитаксиальная пленка. Поверхность подложки идеально смочена наносимым материалом. Упругие напряжения линейно возрастают с увеличением объема нанесенного материала. В момент времени t_{cw} смачивающий слой достигает критической толщины, когда послойный рост становится метастабильным. При дальнейшем поступлении материала создаются сверхкритические условия, в которых все еще сплошной эпитаксиальный слой готов к разрыву и переходу в режим роста трехмерных островков по механизму Странского-Крастанова. Временной диапазон существования метастабильного состояния определяется энергетическим барьером для этого перехода E_a.

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова (2D→3D переход)

Этап B, представляющий 2D→3D-переход (фрагментация сверхкритического смачивающего слоя), начинается, когда накопленной упругой энергии становится достаточно для преодоления энергетического барьера этого перехода в момент времени X. 2D→3D-переход может продолжаться без дальнейшего поступления материала, используя материал, запасенный в сверхкритическом смачивающем слое. Существуют две стадии – зарождение островков и их последующий рост. Флуктуации толщины пленки или напряжений по поверхности подложки приводят к зарождению островков в определенных местах. Толщина смачивающего слоя, при которой начинается спонтанное зарождение островков, зависит от рассогласования параметров решеток материалов, от наносимого материала и от анизотропии свойств подложки. Для контролируемого расположения островков подложку подвергают предварительной обработке для создания на ее поверхности неоднородностей, служащих центрами зарождения.

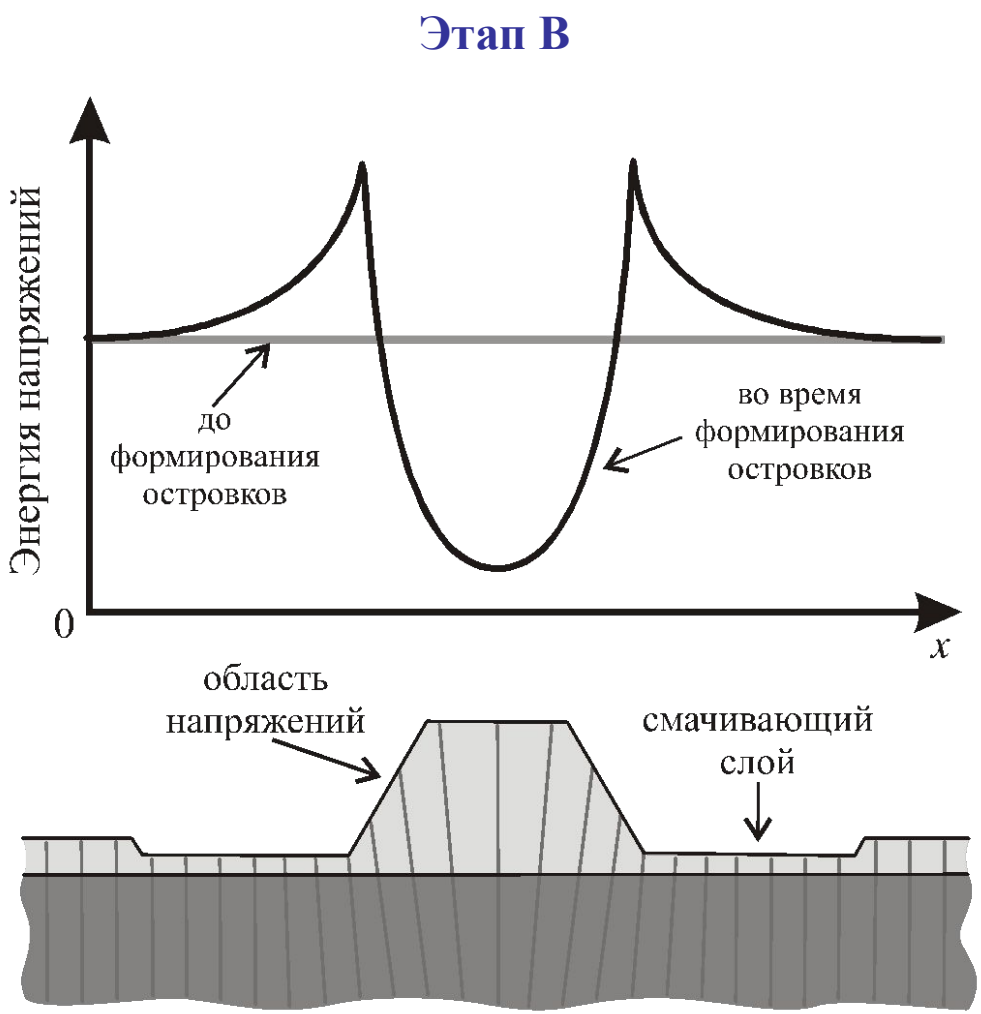
Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова (2D→3D переход)

Дальнейший рост островков в пределах этапа C происходит по механизму дозревания. Система уже растратила большую часть энергии, запасенной в упругих напряжениях. Разность в свободной энергии между большими и маленькими островками приводит к медленному росту больших островков за счет поглощения маленьких. Этот процесс контролируется поверхностной диффузией.

Самоорганизация при эпитаксии

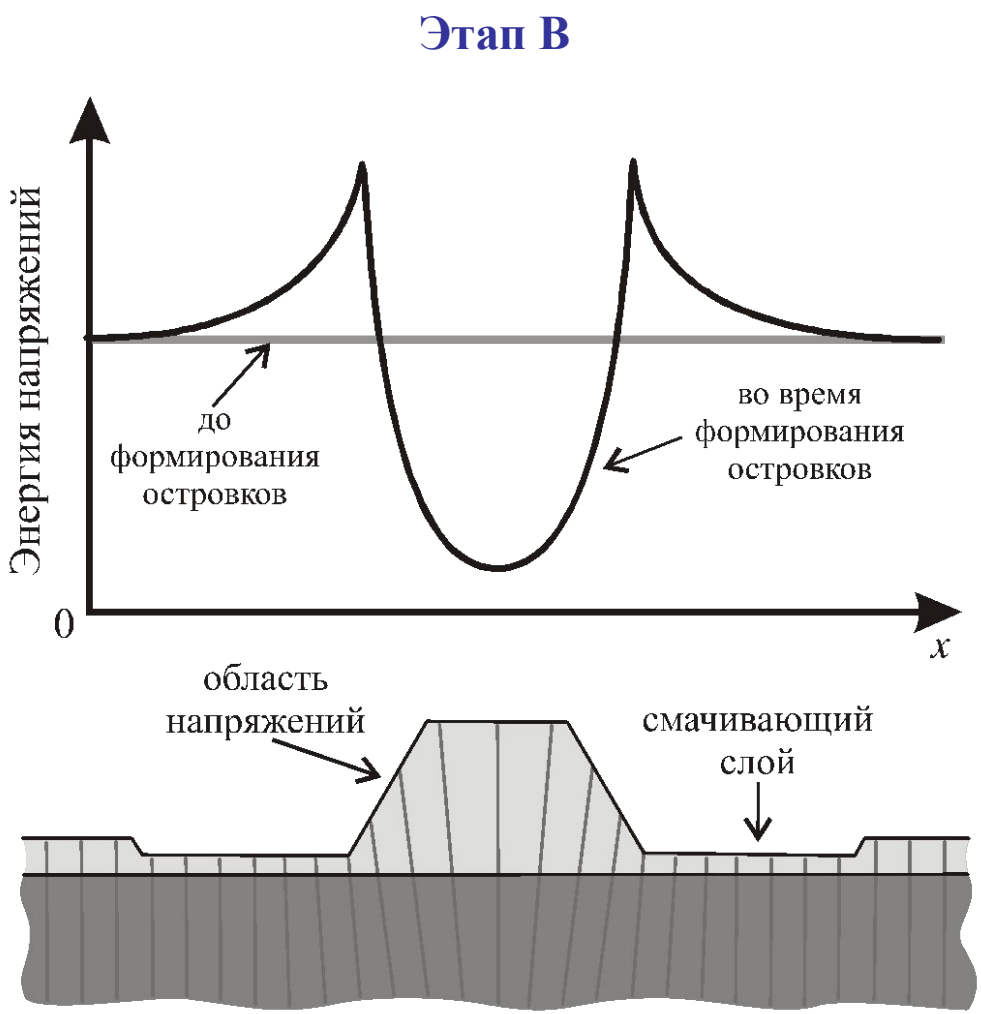
Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова (2D→3D переход)



Образование первого сверхкритического зародыша приводит к фрагментации всего смачивающего слоя. Поверхность островка благоприятна для понижения напряжений, максимальная величина которых – у границы с подложкой. Благодаря релаксации напряжений в объеме островка, на поверхности они минимальны. Островок имеет монокристаллическую напряженную бездислокационную структуру.

Самоорганизация при эпитаксии

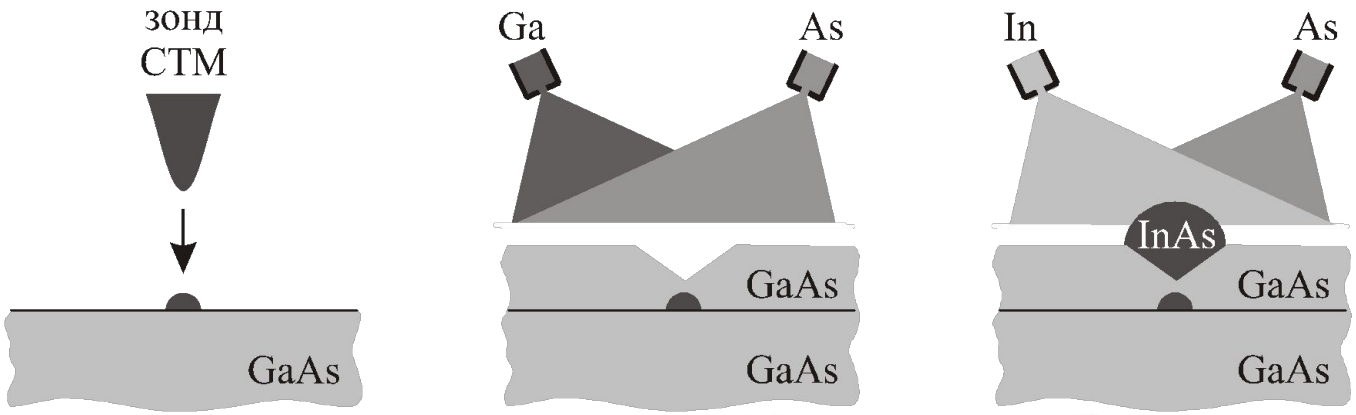
Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова (2D→3D переход)

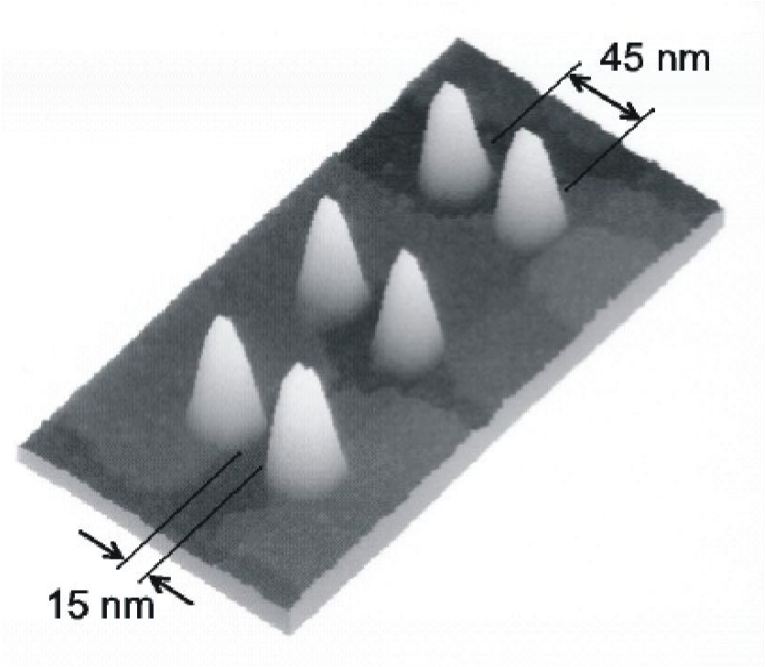


Последующий рост островков стимулируется избытком материала в сверхкритическом смачивающем слое, предшествовавшем фрагментации. Он имеет скорости, которые в десятки раз большими обычных скоростей роста при данной температуре. Обычно островки приобретают пирамидальную форму с {113}, {105} или {110} гранями или форму усеченных пирамид.

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова





Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова

Разработано несколько методов для задания мест зарождения островков, использующих эпитаксиальное осаждение в окна маски, созданной электронно-лучевой или зондовой литографией. Сначала равномерно наносится материал в виде квантовых точек с острия вольфрамового зонда на поверхность GaAs подложки. Нанесенный материал должен быть стабилен в парах мышьяка при температурах до 610 °C, поскольку он действует в качестве наномаски при последующем эпитаксиальном осаждении GaAs. На начальных этапах эпитаксии GaAs сформированные ранее наноостровки остаются непокрытыми, однако при увеличении толщины осажденного GaAs они постепенно закрываются за счет бокового роста над островком. Над островками образуются пирамидальные впадины. Затем проводят эпитаксиальное осаждение InAs. Зарождение и рост самоорганизующихся островков InAs происходит только в этих впадинах.

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Странского-Крастанова

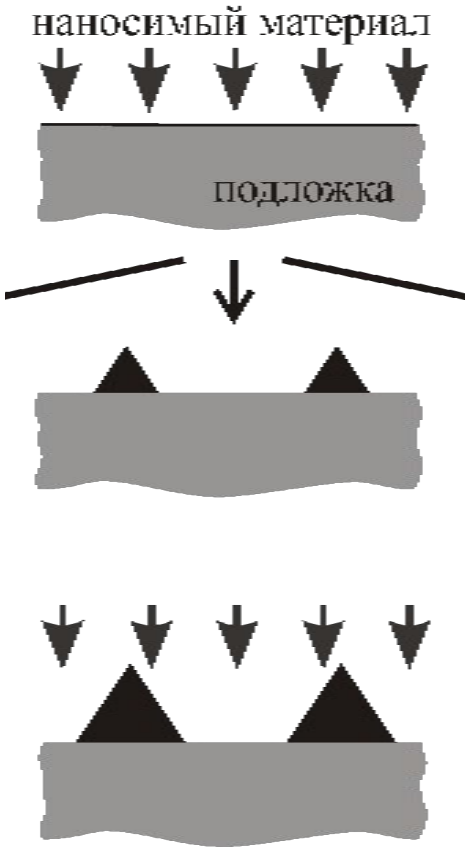
Повторение операций нанесения GaAs и InAs позволяет создавать многослойные структуры с квантовыми точками из InAs, встроенными в GaAs. Причем квантовые точки в них располагаются строго друг над другом в местах, обозначенных предварительным нанесением маскирующего материала с зонда.

Несмотря на то, что детали механизма, контролирующего образование наноразмерных островков, остаются объектом исследования, метод эпитаксиального осаждении материалов в режиме Странского-Крастанова находит применение для массового производства структур с квантовыми точками, нано- и оптоэлектронных приборов на их основе.

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Волмера-Вебера

При формировании поверхностных структур в режиме Волмера-Вебера островки из осаждаемого материала образуются на поверхности подложки уже с момента зарождения. Зародыши могут иметь куполообразную, дискообразную или полиэдрическую форму в зависимости от свойств осаждаемого материала и материала подложки.



мода Волмера-Вебера

Самоорганизация при эпитаксии

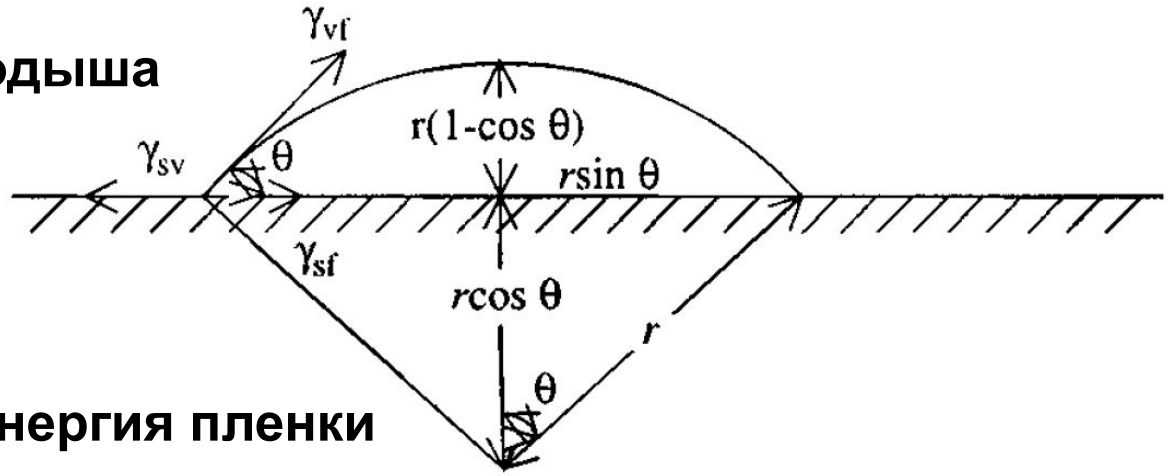
Формирование островковых наноструктур по механизму Волмера-Вебера

Свободная энергия образования куполообразного зародыша с радиусом кривизны *r*

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \left[\frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4} \right] \Delta G_v + 4\pi r^2 \left(\frac{1-\cos\theta}{2} \right) \sigma_{mx} + \pi r^2 (\sigma_{xs} - \sigma_{ms}) \sin^2\theta$$

Критический радиус зародыша

$$r_{cr} = -2\sigma_{mx} / \Delta G_v$$



$\sigma_{mx} = \gamma_{fv}$ **поверхностная энергия пленки**

$\sigma_{xs} = \gamma_{sv}$ **поверхностная энергия подложки**

$\sigma_{ms} = \gamma_{fs}$ **энергия на границе раздела подложка/плёнка**

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Волмера-Вебера

Свободная энергия образования дискообразных зародышей высотой *b* и радиусом *r*

$$\Delta G = \pi r^2 b \Delta G_v + \pi r^2 \sum \sigma + 2\pi r \eta$$

$$\sum \sigma = \sigma_{mx} + \sigma_{xs} - \sigma_{ms} = \gamma_{\mathrm{fv}} + \gamma_{\mathrm{sv}} - \gamma_{\mathrm{fv}}$$

$2\pi r \eta$ **– свободная краевая энергия**

$$\eta \cong b \sigma_{mx}$$

$r_{cr} = -\eta / (b \Delta G_v + \sum \sigma)$ **– критический радиус зародыша**

Самоорганизация при эпитаксии

Формирование островковых наноструктур по механизму Волмера-Вебера

Свободная энергия образования полиэдрических островков в форме гексагональных призм с высотой *c* и ребром *a*

$$\Delta G = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c \Delta G_v + 6ac\sigma_{am} + \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \sum \sigma$$

$$\sum \sigma = \sigma_{cs} + \sigma_{cm} - \sigma_{ms}$$

$$a_{cr} = -4\sigma_{am} / \sqrt{3}\Delta G_v$$

$$c_{cr} = -2\sum \sigma / \Delta G_v^2$$

Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт

Термины *пленки Лэнгмюра-Блоджетт* (*Langmuir-Blodgett films*) и *LB-пленки* обозначают мономолекулярные или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела вода/воздух (в общем случае жидкость/воздух) на твердую подложку. По своим движущим силам процесс формирования таких пленок подчиняется закономерностям самосборки. Молекулярная пленка на границе раздела вода/воздух называется *Лэнгмюровской пленкой* (*Langmuir film*). Метод физического осаждения LB-пленок при погружении (или подъеме) в жидкость, на поверхности которой находится органическая пленка, называется *LB-осаждением*. В качестве жидкой среды чаще всего используется деионизованная вода, но могут применяться и другие жидкости, например, глицерин и ртуть.

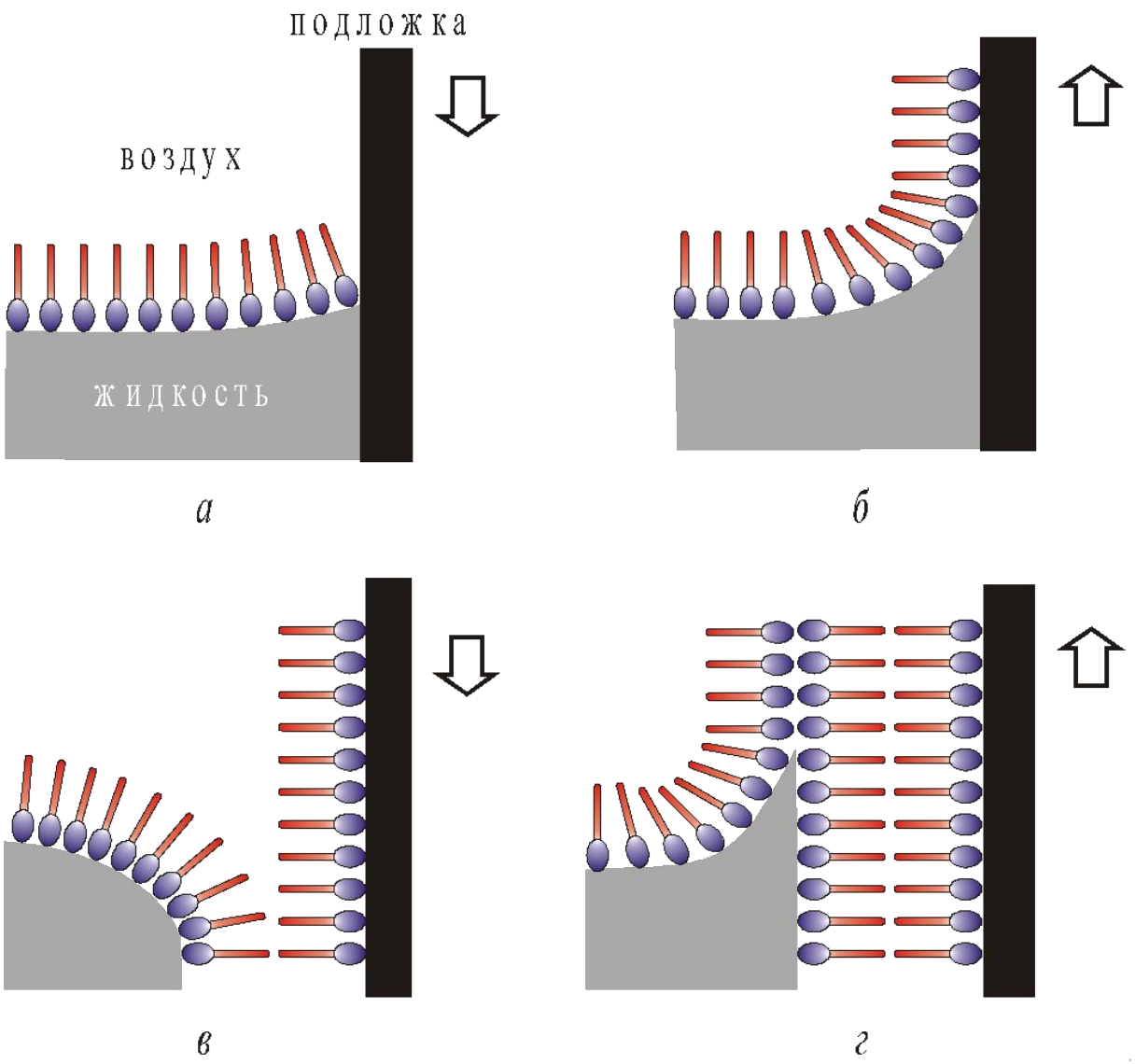
Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт

Вещества, мономолекулярные слои которых переносятся LB-методом и взаимодействуют с водой (растворяются в воде), смачиваются водой или набухают, называются *гидрофильными* (*hydrophilic*). Вещества, которые не взаимодействуют с водой (не растворяются), не смачи-ваются водой и не набухают, называются *гидрофобными* (*hydrophobic*). Существуют и *амфифильные* (*amphiphile*) вещества, которые растворяется и в воде, и в жирах. Один конец молекул этих веществ является гидрофильным и поэтому оказывается предпочтительно погруженным в воду, а другой конец является гидрофобным и поэтому находится в воздухе.

Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт

Уникальным свойством LB-пленок является возможность формирования упорядоченной структуры на твердой поверхности из некристаллического материала. В большинстве случаев используются подложки с гидрофильной поверхностью, когда молекулы переносятся в стянутом виде. Можно использовать такие материалы, как стекло, кварц, алюминий, хром, олово (последние в окисленном виде, например, Al_2O_3/Al), золото, серебро и полупроводниковые материалы (кремний, арсенид галлия и др.).

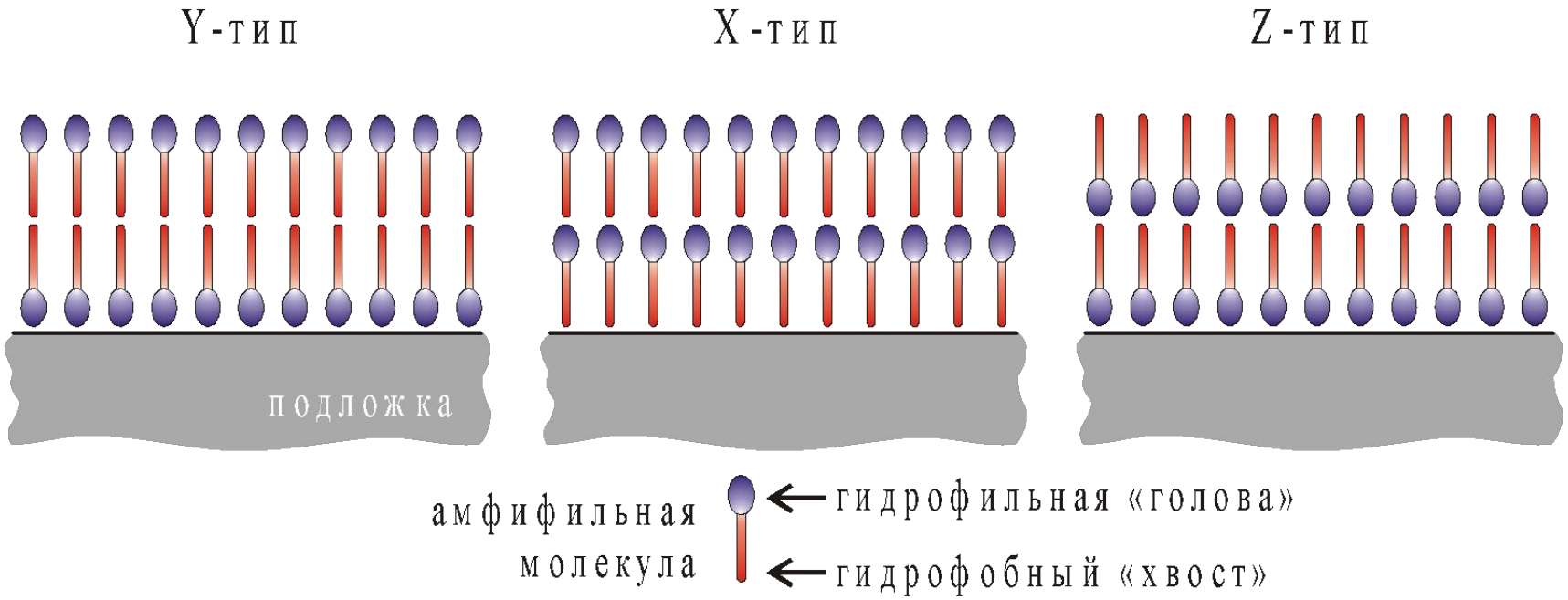
Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт



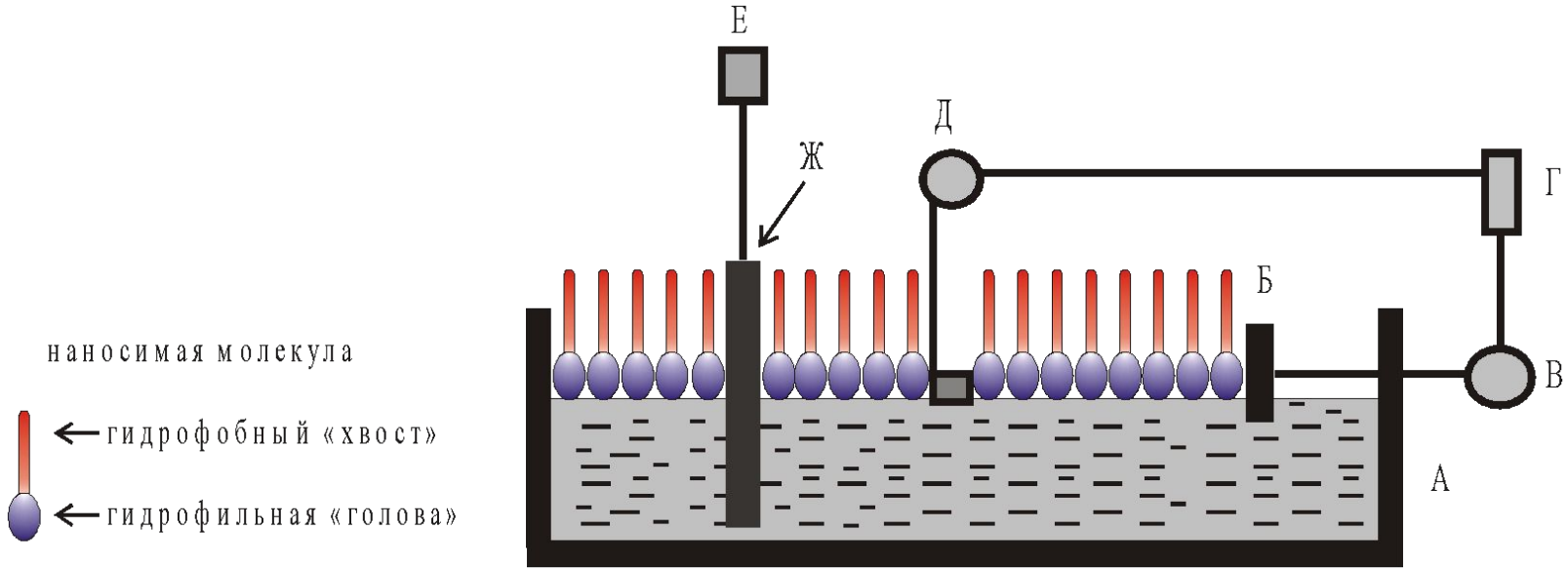
Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт

Когда подложка двигается через молекулярный слой на границе вода/воздух, этот слой может быть перенесен на нее в процессе извлечения (подъема вверх) или погружения (опускания вниз) данной подложки. Мономолекулярный слой обычно переносится в процессе извлечения подложки, если ее поверхность гидрофильная. Если же поверхность подложки гидрофобная, мономолекулярный слой можно будет перенести в процессе погружения, так как гидрофобные алкильные цепочки взаимодействуют с поверхностью. Если процесс осаждения начинается с гидрофильной подложки, она становится гидрофобной после осаждения первого молекулярного слоя, и таким образом второй слой будет перенесен при погружении.

Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт



Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт



А – ванна, обычно изготавливаемая из тефлона

Б – движущийся барьер, позволяющий оказывать контролируемое давление на мономолекулярный слой вещества, находящийся на поверхности жидкости (воды)

В – мотор, который двигает барьер

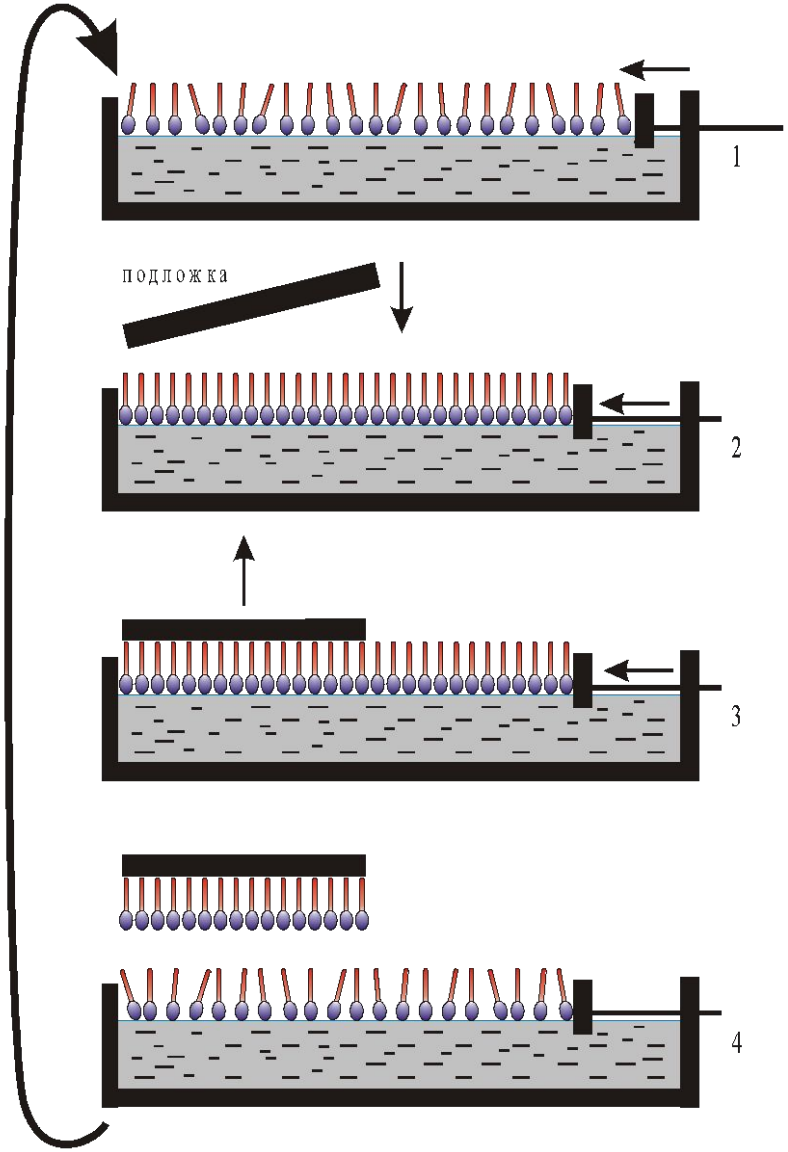
Г – измерительный прибор, контролирующий давление на поверхности жидкости

Д – балансирующее устройство

Е – мотор с редуктором (коробкой скоростей)

Ж – твердая подложка

Формирование пленок Лэнгмюра-Блоджетт

Метод Шайфера

Формируется сжатый мономолекулярный слой на границе раздела вода/воздух. Затем плоская подложка распо-лагается горизонтально на пленку монослоя. При подъёме подложки вверх, мономолекулярный слой переносится на подложку, сохраняя, теоретически, такое же направление молекул (Х-тип). Метод Шайфера полезен для осаждения жестких пленок.