

## **1, 2. Классификация. «Сухие» технологии.**

**Классификация наноматериалов, наноструктур и их фрагментов по конфигурации и химическому составу.**

**Технологии в вакуумных устройствах и в газовой фазе. In situ мониторинг.**

**Атомарно-гладкие подложки. Эпитаксия.  
Поверхностная диффузия.**

**Некоторые химические аспекты литографии.**

**Технологическая совместимость материалов.**

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg415.htm>

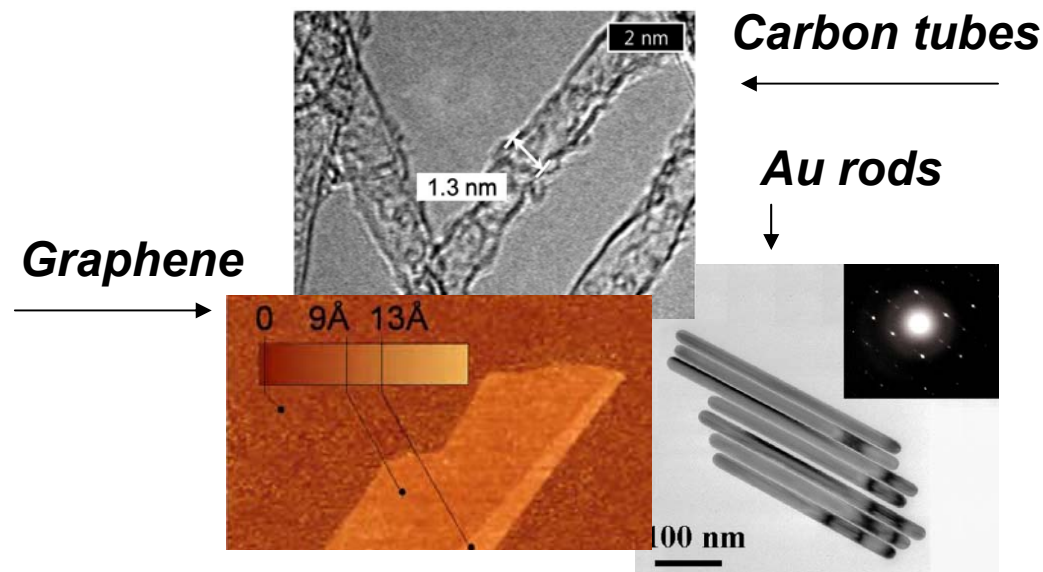
## Классификация

**I. Элементы наноструктур** - искусственные (синтетические) **низкоразмерные** объекты (*однородные по составу объекты с характерными размерами менее ~0.1 мкм в одном или более измерениях, если их свойства или свойства включающих их материалов (структур) существенно отличаются от свойств более крупных объектов того же состава*)

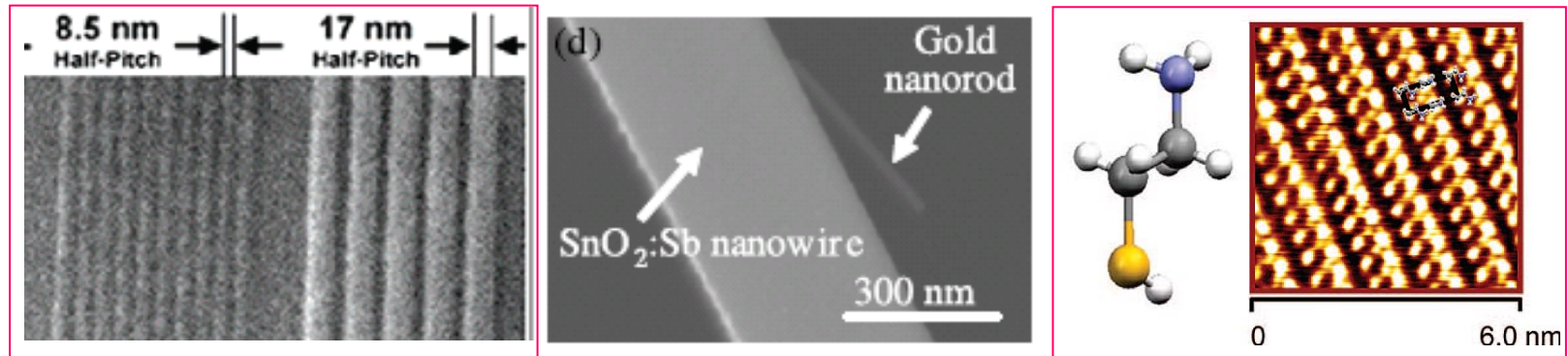
**I.1. Нанокристаллы и наночастицы**

**I.2. Нанотрубки и нанопроволоки**

**I.3. Двумерные нанобъекты** с характерными толщинами порядка размеров молекул



## Классификация



**II. Наноструктуры** – комбинации элементов **I.1 – I.3**, для которых наблюдаемые физические свойства (отклики) непосредственно определяются размерно-зависимыми свойствами элементов.

**II.1. Упорядоченные ансамбли** (многослойные и многополосные структуры и сетки) одинаковых твердых элементов на подложках.

**II.2. Твердотельные гибридные и гетероструктуры** на основе полупроводников, металлов и магнетиков

**II.3. Элементы или наборы элементов**, контролируемо **модифицированные** функциональными молекулами, мицеллами или биологическими объектами субмикронных размеров.

## Классификация «по веществу» (по реакционной способности)

### **Твердотельные наноструктуры:**

- Металлы и сплавы \* \*\*
- Углеродные материалы \* \*\* \*\*\*
- Кремний, оксид кремния \*
- Диэлектрические оксиды \* \*\*\*
- Бинарные полупроводники (II-VI, III-V)
- Многокомпонентные оксиды/оксофториды

### **«Soft» наноструктуры**

- Низкомолекулярные органические вещества \*\*\*
- Полимеры (непроводящие, проводящие) \* \*\* \*\*\*
- Полиэлектролиты \*\*\*
- Макромолекулы, содержащие редокс-центры

### **Компоненты «наноматериалов»**

- Цеолиты и слоистые алюмосиликаты
- Аморфные оксигидросиды
- Неорганические и гибридные молекулярные кристаллы

Для технологической  
**совместимости** важны:

- термическая стабильность
- химическая инертность в технологической среде
- температурная зависимость физических свойств
- отсутствие взаимодействий с веществами других элементов

\* Подложки    \*\* Контакты    \*\*\* Маски и матрицы

## Классификация технологических схем

Top-down  
Bottom-up

Формирование элементов → иммобилизация

Формирование наноструктур на подложке:

Локальное формирование элементов

Формирование ансамблей элементов

**«Сухие» - процессы в газовой фазе, топохимические реакции**

**«Мокрые» (wet) – процессы в жидкостях и растворах**

**Комбинированные**

Контролируемость (управляемость)



Варьируемые параметры  
технологического режима

Возможность мониторинга

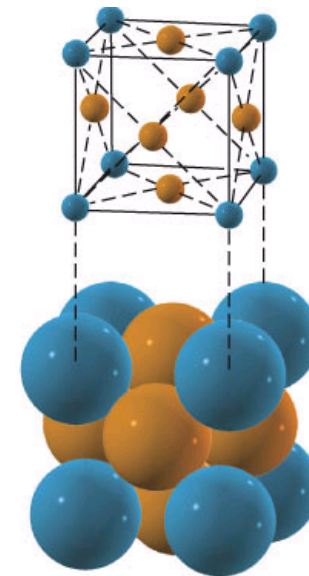
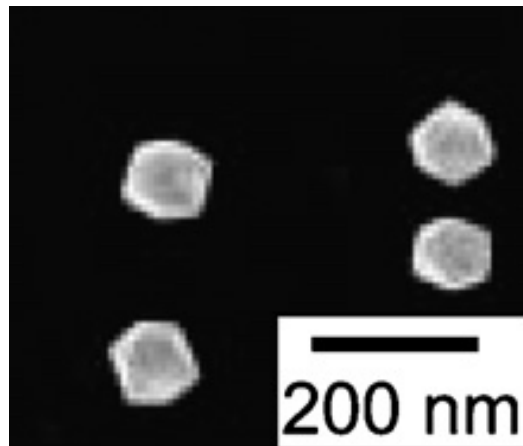
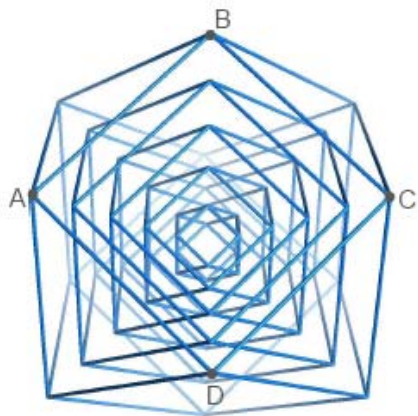


Совместимость с методами  
метрологического контроля

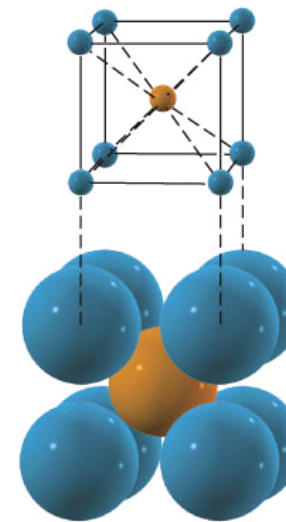
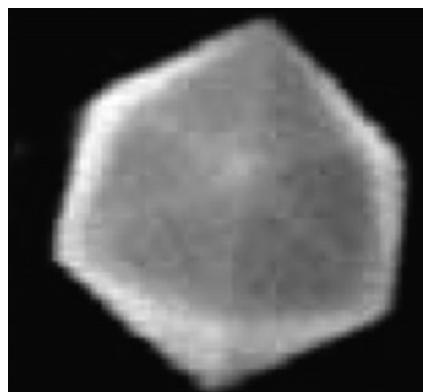
*Температура, время  
+ фото..., электро...*

*Применимость in situ*

**Размерно-зависимые свойства малых частиц.  
Геометрия (равновесная форма частицы)**



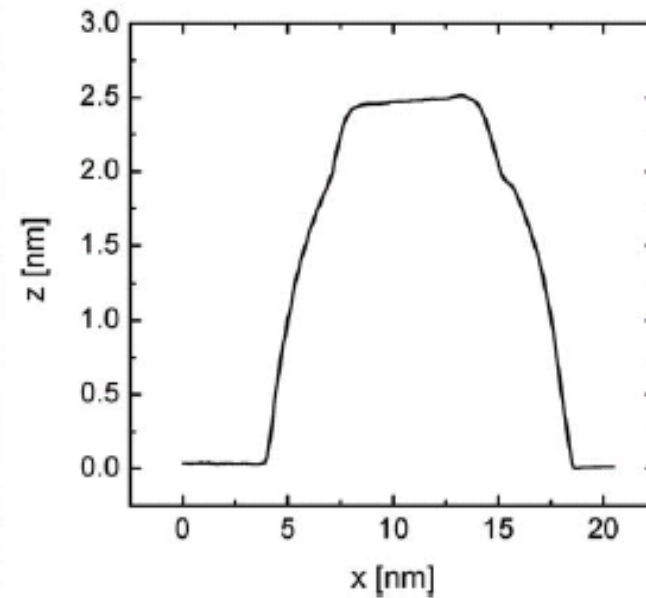
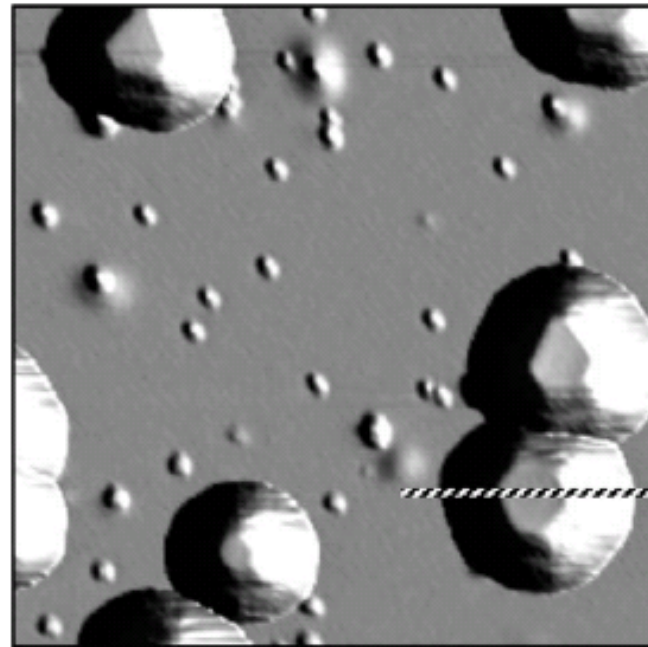
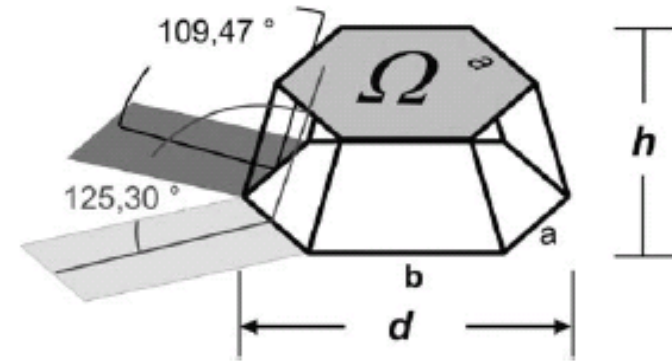
**Кубооктаэдр – кубическая гранецентрированная решетка (fcc)**



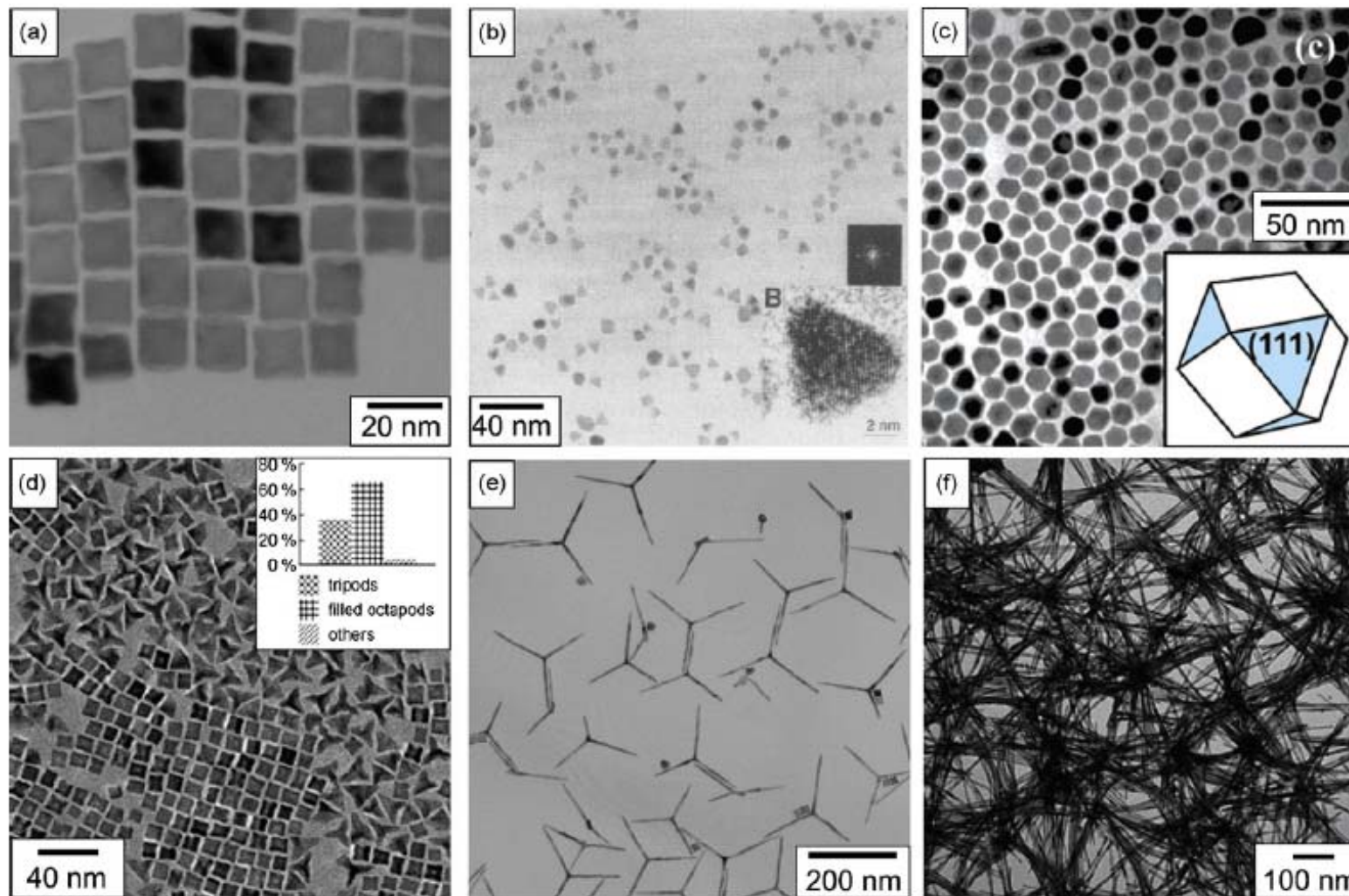
**Икосаэдр – кубическая объемноцентрированная решетка (bcc)**

**Фасетирование –**  
**– экспериментальные наблюдения**

Au на базисной грани пирографита  
(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)



**Устойчивые частицы разнообразной формы –  
– экспериментальные наблюдения (Pt)**





## Для каких веществ целесообразно (или единственно возможно) химическое осаждение из газовой фазы ?

### 1. Вещества с высокими температурами испарения («тугоплавкие вещества»)

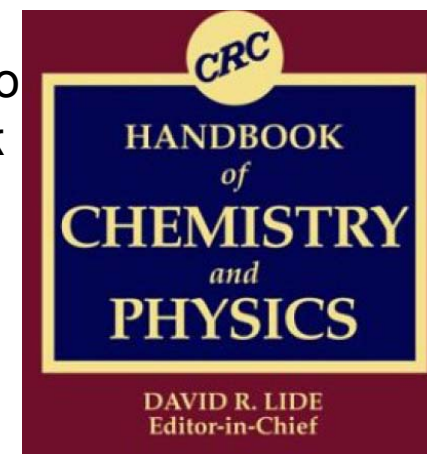
	$t_m/^\circ\text{C}$	$t_b/^\circ\text{C}$
Silicon	1414	3265
Titanium	1668	3287
Zirconium	1855	4409
Chromium	1907	2671
Vanadium	1910	3407
Boron	2075	4000
Hafnium	2233	4603
Iridium	2446	4428
Niobium	2477	4744
Tantalum	3017	5458
Rhenium	3186	5596
Tungsten	3422	5555

$t_m$  – melting temperature

$t_b$  – boiling (или vaporization) temperature

Универсальный, ежегодно обновляемый справочник

2009: 90th Edition,  
2804 p



Данные по давлению насыщенного пара доступны лишь ограниченно  
(в справочниках приводятся регрессионные соотношения)

for  $p$  in pascals:  $\log(p/\text{Pa}) = 5.006 + A + BT^{-1} + C\log T + DT^{-3}$

for  $p$  in atmospheres:  $\log(p/\text{atm}) = A + BT^{-1} + C\log T + DT^{-3}$ , where  $T$  is the temperature in K

При использовании важны:  
 - размерности  
 - пределы применимости соотношений

Element, state	$A$	$B$	$C$	$D$	Temperature range
Ti sol	11.925	-24991	-1.3376		298-m.p.
Ti liq	6.358	-22747			m.p.-2400
Zr sol	10.008	-31512	-0.7890		298-m.p.
Zr liq	6.806	-30295			m.p.-2500
Hf sol	9.445	-32482	-0.6735		298-m.p.
V sol	9.744	-27132	-0.5501		298-m.p.

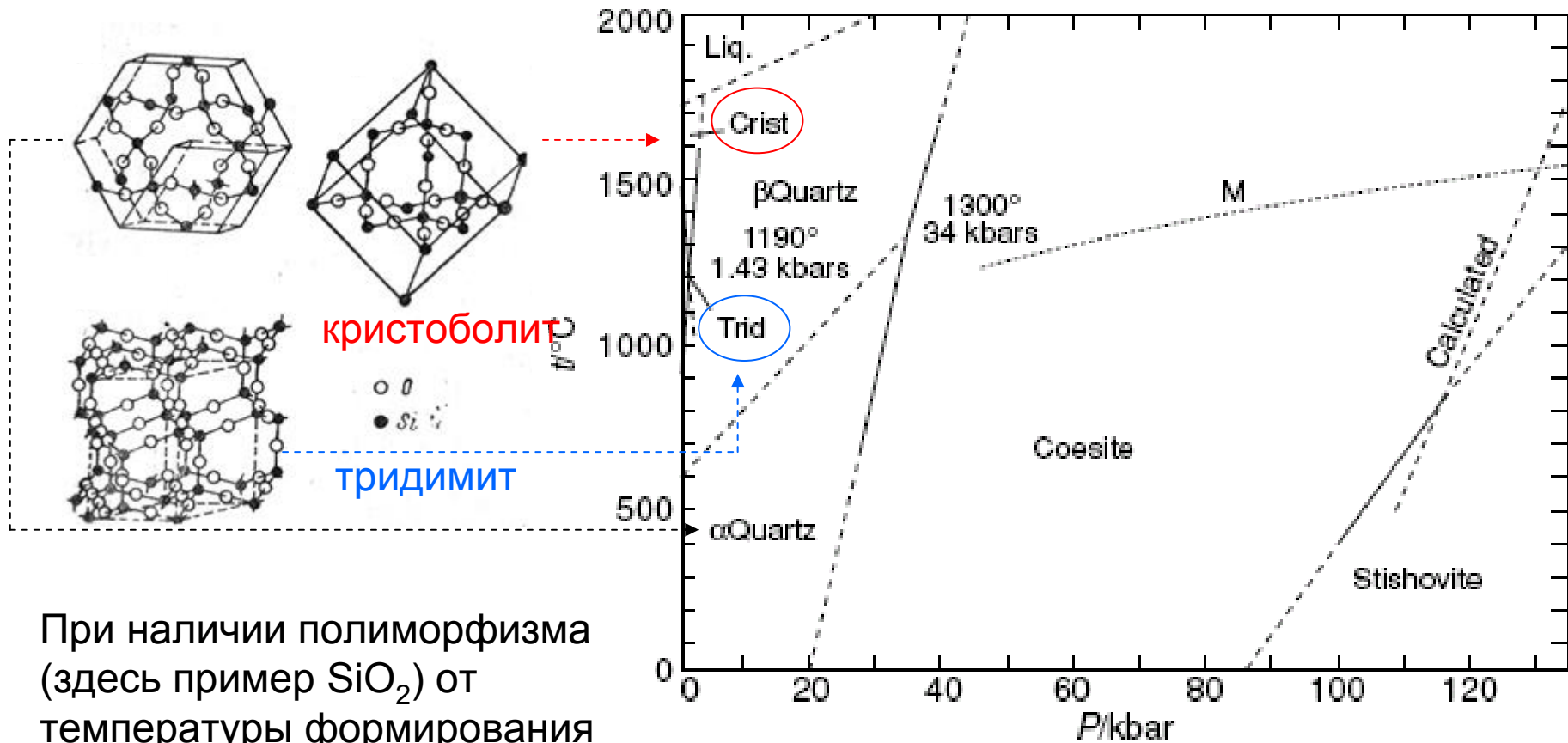
$t_b$  4409 C

$t_b$  3287 C

m.p. – melting point

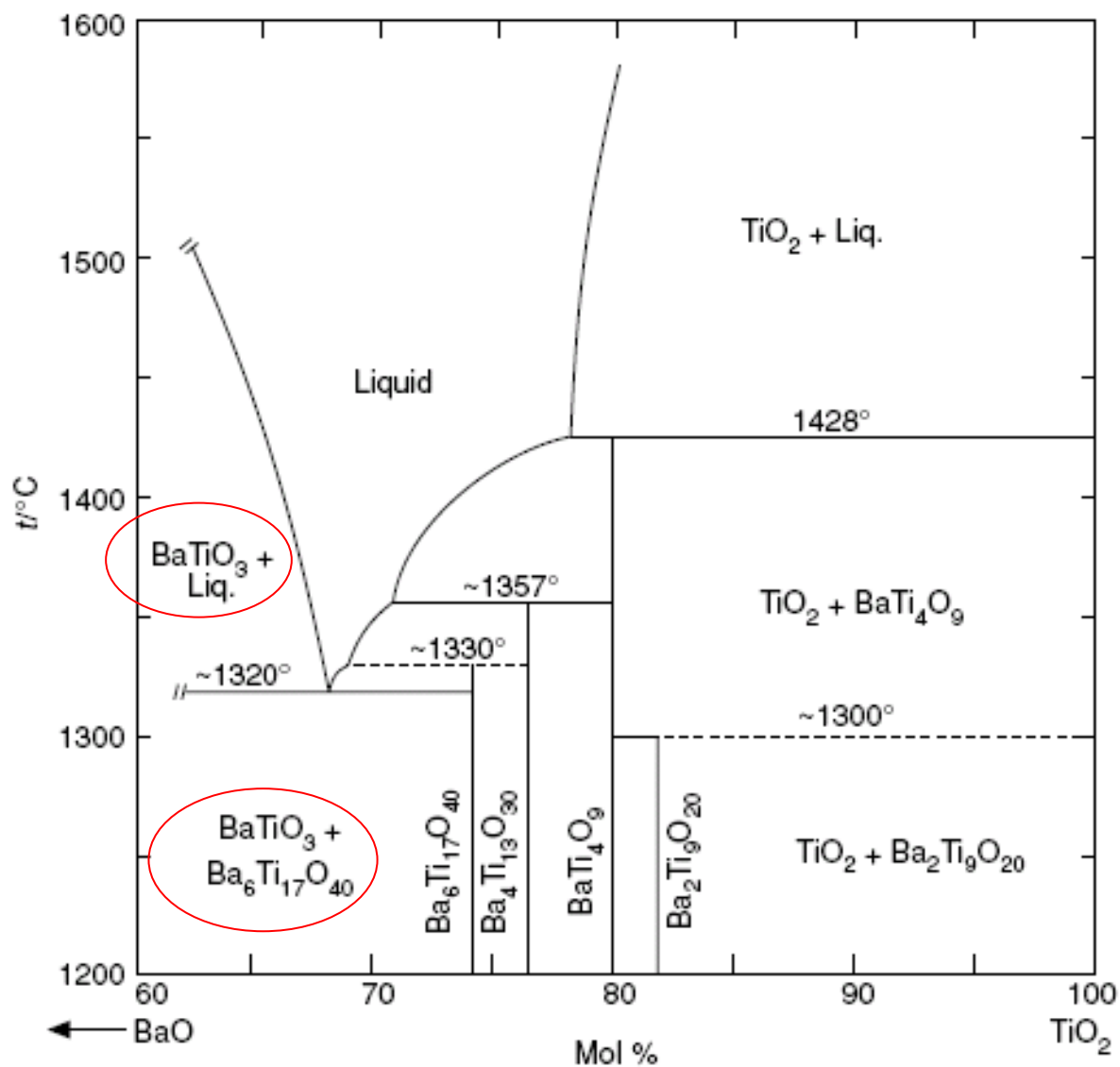
Для каких веществ из газовой фазы часто единственно возможно химическое осаждение?

2. Бинарные тугоплавкие соединения: оксиды, нитриды, карбиды, бориды.....



При наличии полиморфизма (здесь пример SiO<sub>2</sub>) от температуры формирования зависит тип кристаллической решетки

... и более сложные соединения ( в том числе многие сегнето- и пьезоэлектрики)



от температуры  
и соотношения  
реагентов зависит  
фазовый состав  
продуктов

Титанат бария

Для ряда веществ и фрагментов наноструктур химическое осаждение из газовой фазы дает дополнительные возможности управления и контроля

Дополнительная **очистка реагента** при испарении

**Чистота продукта** как следствие селективности химических превращений

Несколько «мягких» параметров, позволяющих варьировать **скорость роста**

**Равномерное** осаждение на подложки сложной формы

Возможность in situ контроля **состава реакционной среды**

---

Возможность получения **долгоживущих метастабильных продуктов**, в том числе экзотических

---

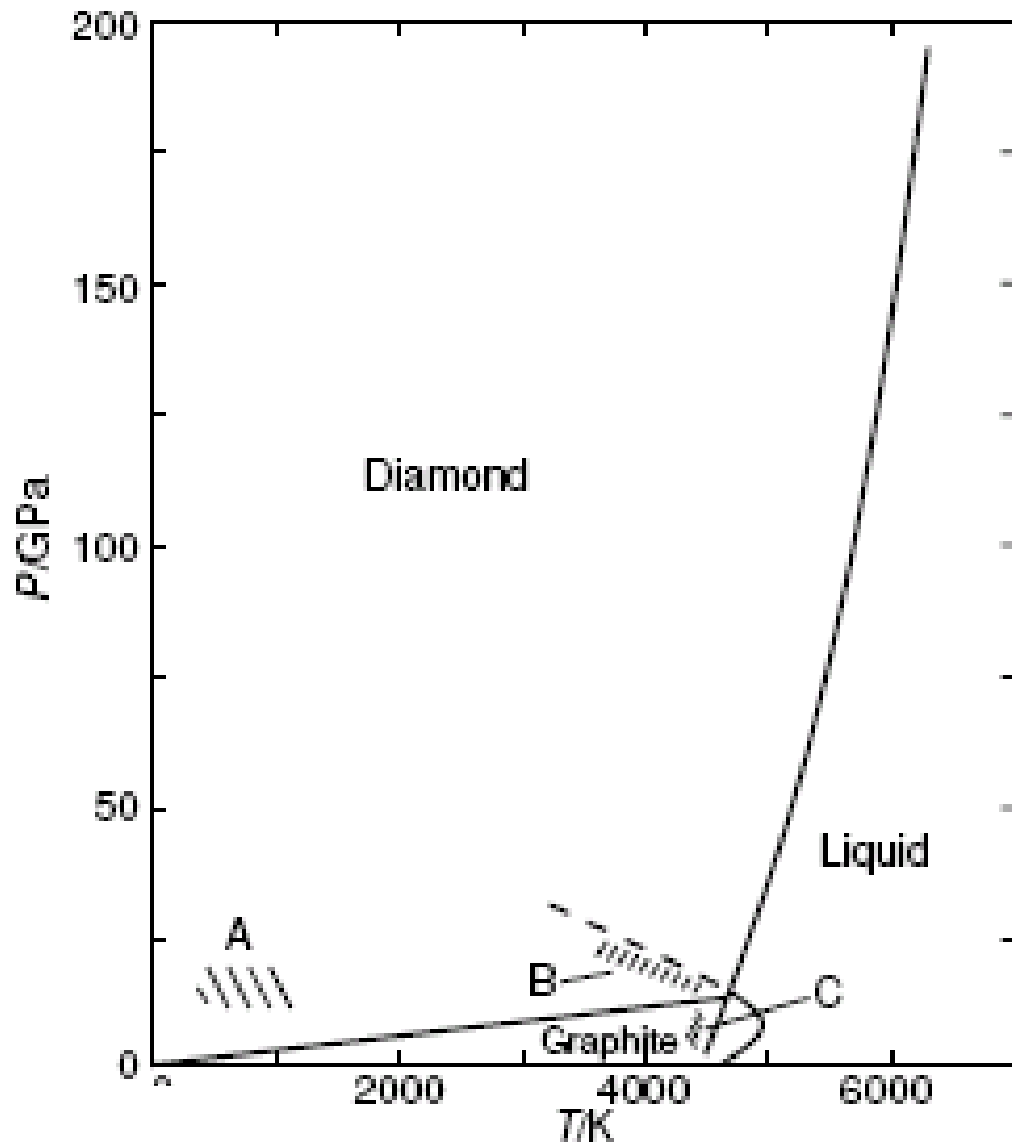
Длительность, непрерывность, относительно низкие энергозатраты.....

---

Возможность **загрязнения побочными продуктами** химических процессов

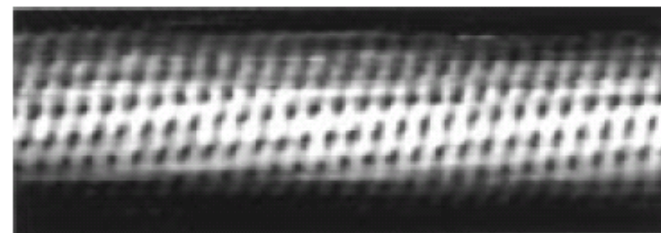
**Токсичность**

# Углерод

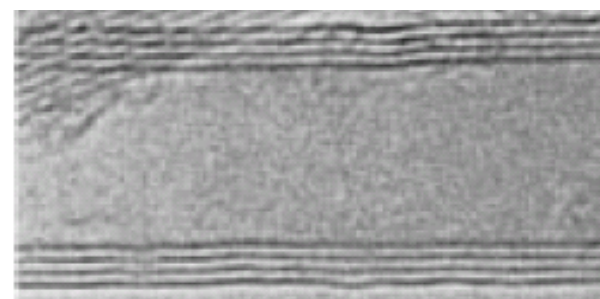


Отсутствуют на диаграмме:

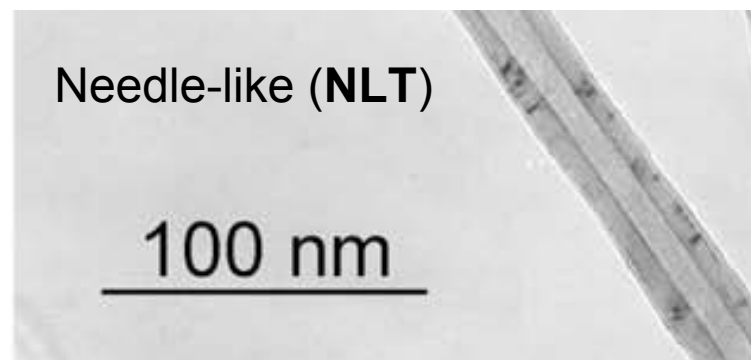
CNT (carbon nanotubes)



Single wall (**SWNT**); STM-изображение



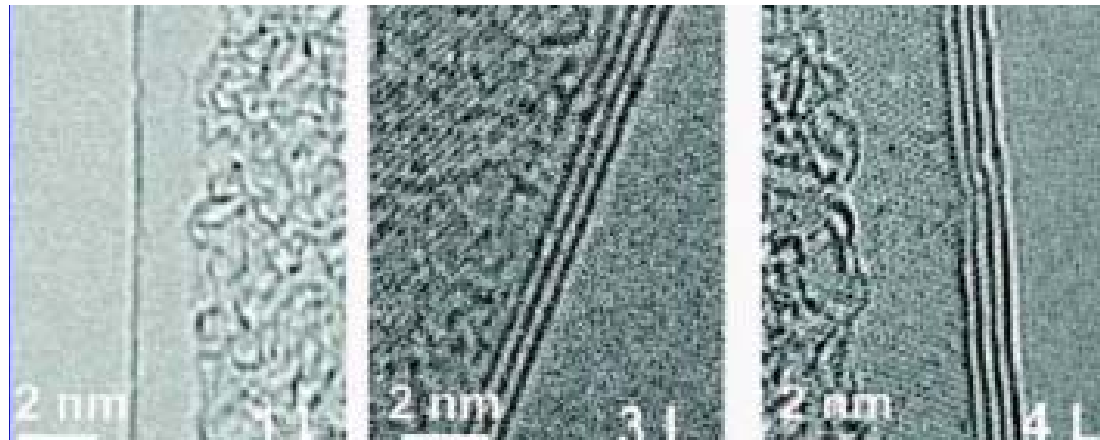
Multi wall (**MWNT**); TEM-изображение  
Chem.Rev. 99(1999) 1787-99



Carbon 47 (2009) 3099-3105

Углерод

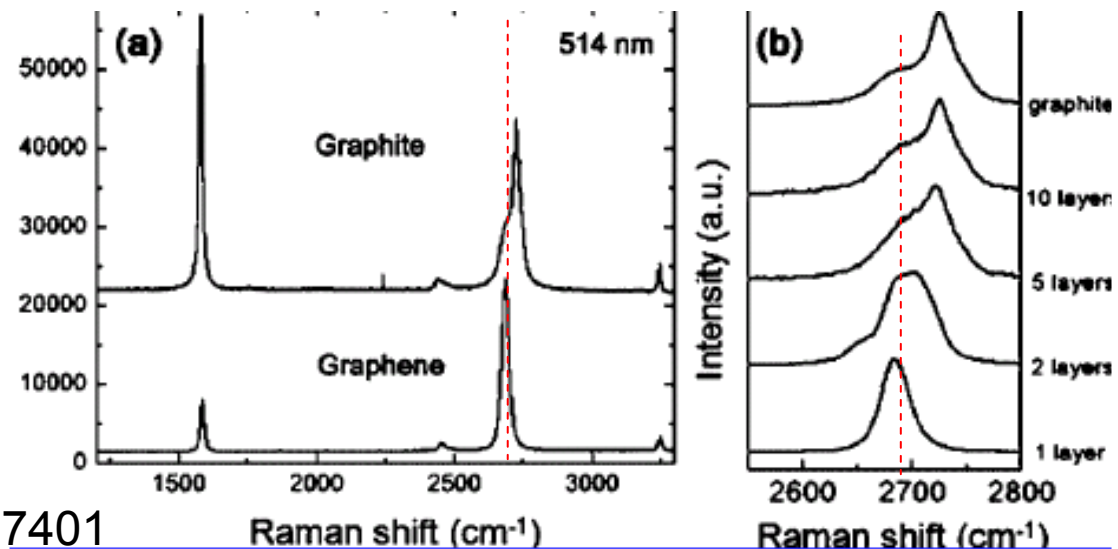
Отсутствует на диаграмме: графен



ТЕМ-изображение

Nano Letters 9 (2009) 30

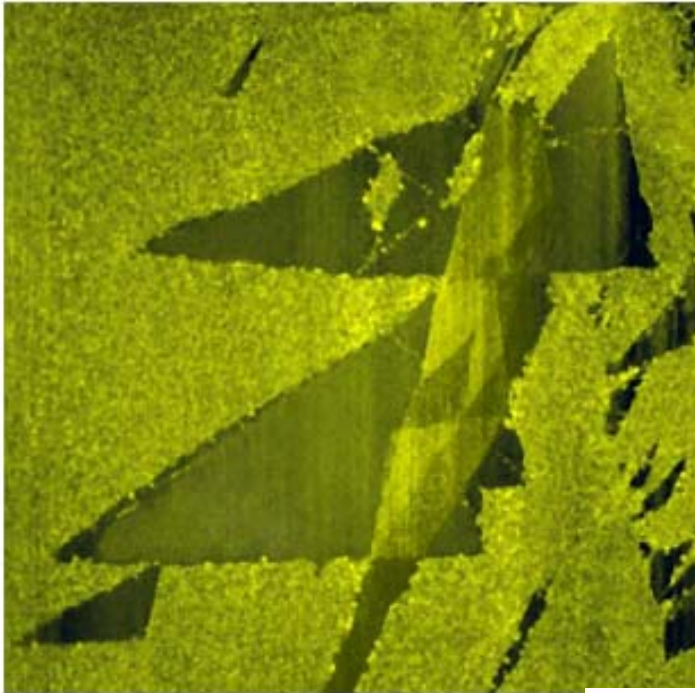
Рамановские спектры



Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 187401

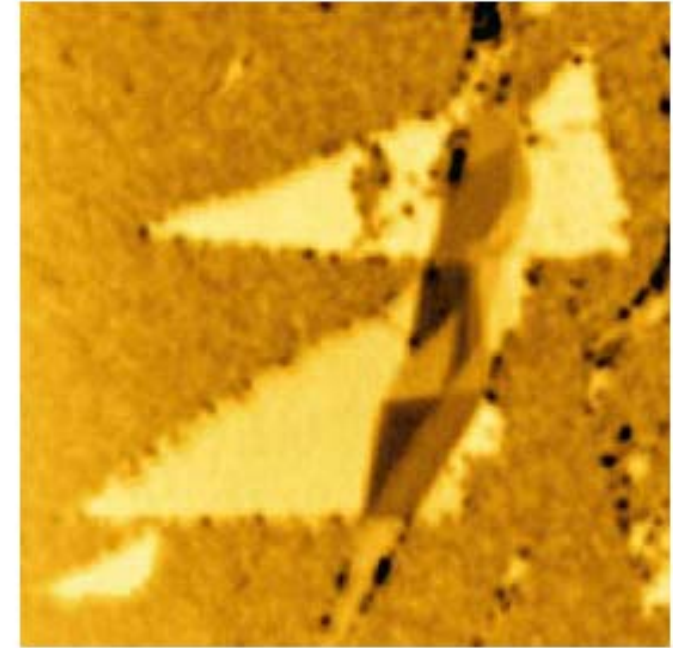
**Электродуговое (arc) осаждение** – трудно управляемая комбинация термического осаждения и CVD. Низкая селективность.

# Визуализация графена



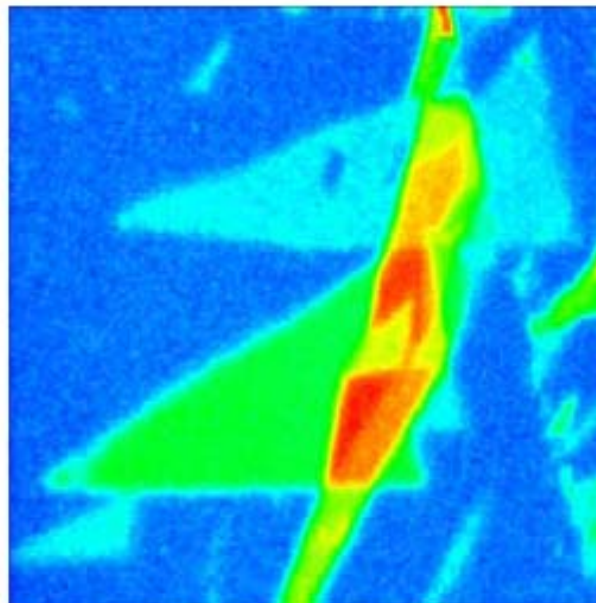
AFM Topography  
Size: 30\*30  $\mu\text{m}$

Атомно-силовая  
микроскопия



Confocal Rayleigh Microscopy  
(473 nm laser)

Конфокальная  
микроскопия



Raman Map, G-band Intensity

Карта интенсивности  
Рамановского сигнала



## Традиционные (условные) названия групп химических процессов

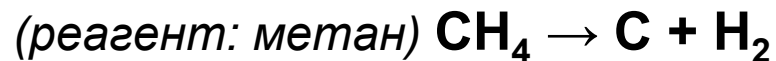
**Синтез** (хемосинтез) – реакция, в которой продукт образуется из **двух** или **более** реагентов



**Окисление (восстановление)** – реакция, в которой изменяются степени окисления (вспомогательный реагент - окислитель или восстановитель)



**Пиролиз** – реакция, в которой целевой продукт образуется из **единственного** реагента в результате его **термического** разложения, всегда есть **побочные продукты**

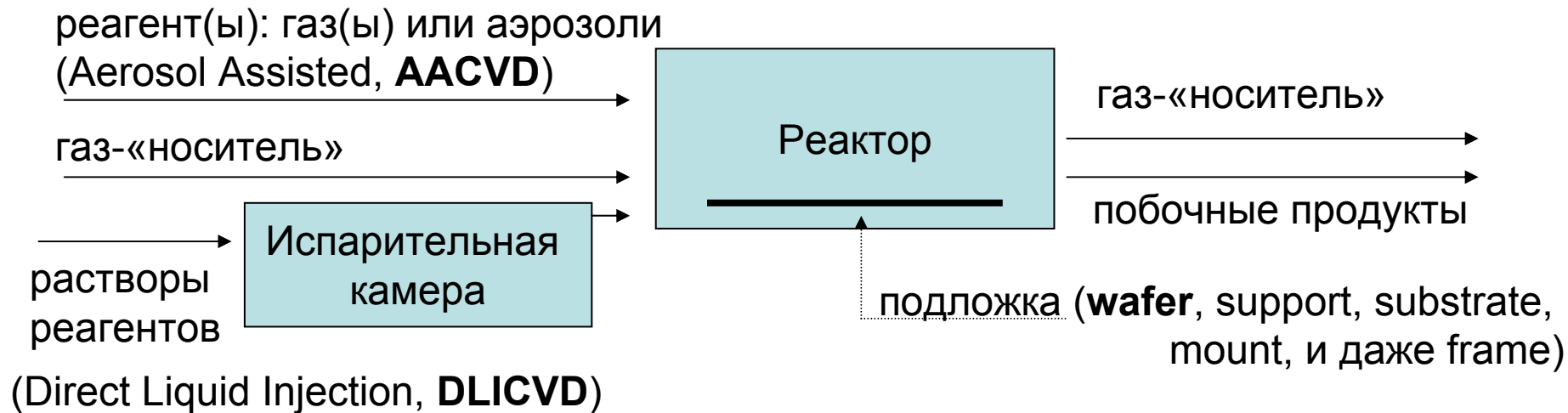


**Диспропорционирование** – реакция, в которой целевой продукт образуется из **единственного** реагента, всегда также образуется **один** побочный продукт



---

Все процессы – **многостадийные**; обычно первая стадия (**диффузия** реагента в реакционную зону) - **быстрая**



### Первичные требования

реагенты = «прекурсоры» (precursors)

**летучие (volatile)**

побочные продукты (by-products)

**газообразные**

Карбонилы металлов – **комплексные** (координационные) соединения с **CO**

Галогениды – ковалентные и ионные соединения с **F, Cl, Br, I**

Органические соединения (алифатические и ароматические)

Алкокси-соединения металлов ( $M[OR]_n$ , R – «спиртовый остаток»)

Металлорганические соединения – включающие связь **металл-углерод**

**Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)**

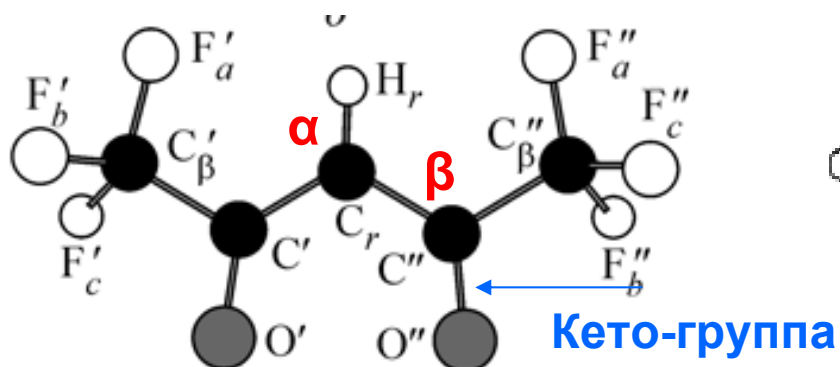
## Металлорганические и комплексные прекурсоры – принципы выбора

1

- низкая полярность связи металл-лиганд (малый дипольный момент)
- низкая полярность лиганда
- небольшой размер молекулы
- минимальные взаимодействия между концевыми группами лигандов

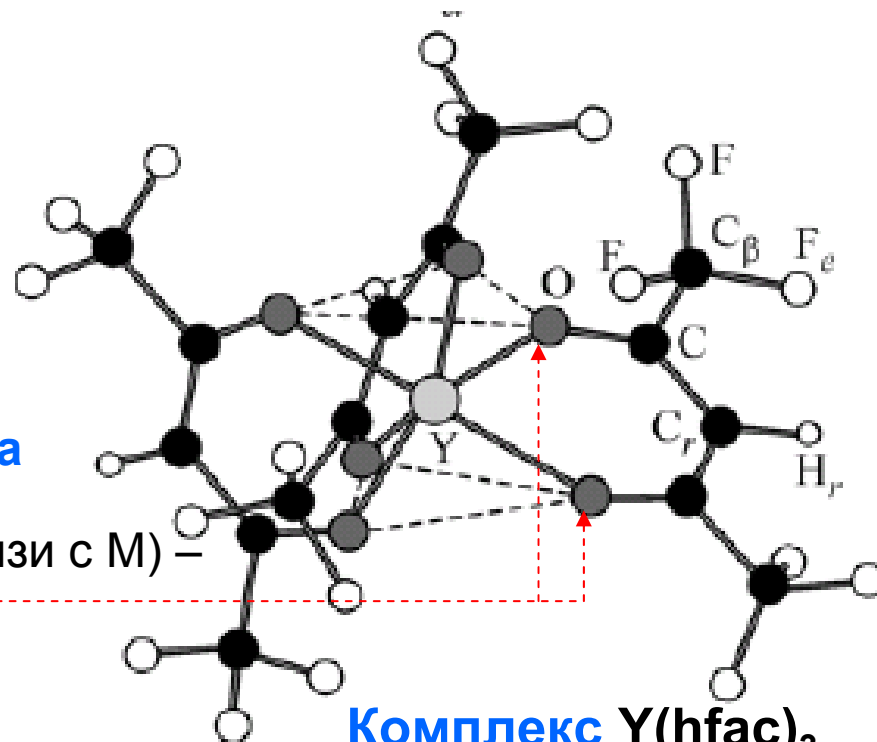
летучесть ←

### $\beta$ -diketonates ( $\beta$ -дикетонаты)



**Лиганд** (бидентатный – образует две связи с М) –

- $\beta$ -гексафторацетилацетонат, hfac)



**Комплекс**  $Y(hfac)_3$

Координационное  
число иона иттрия - 6

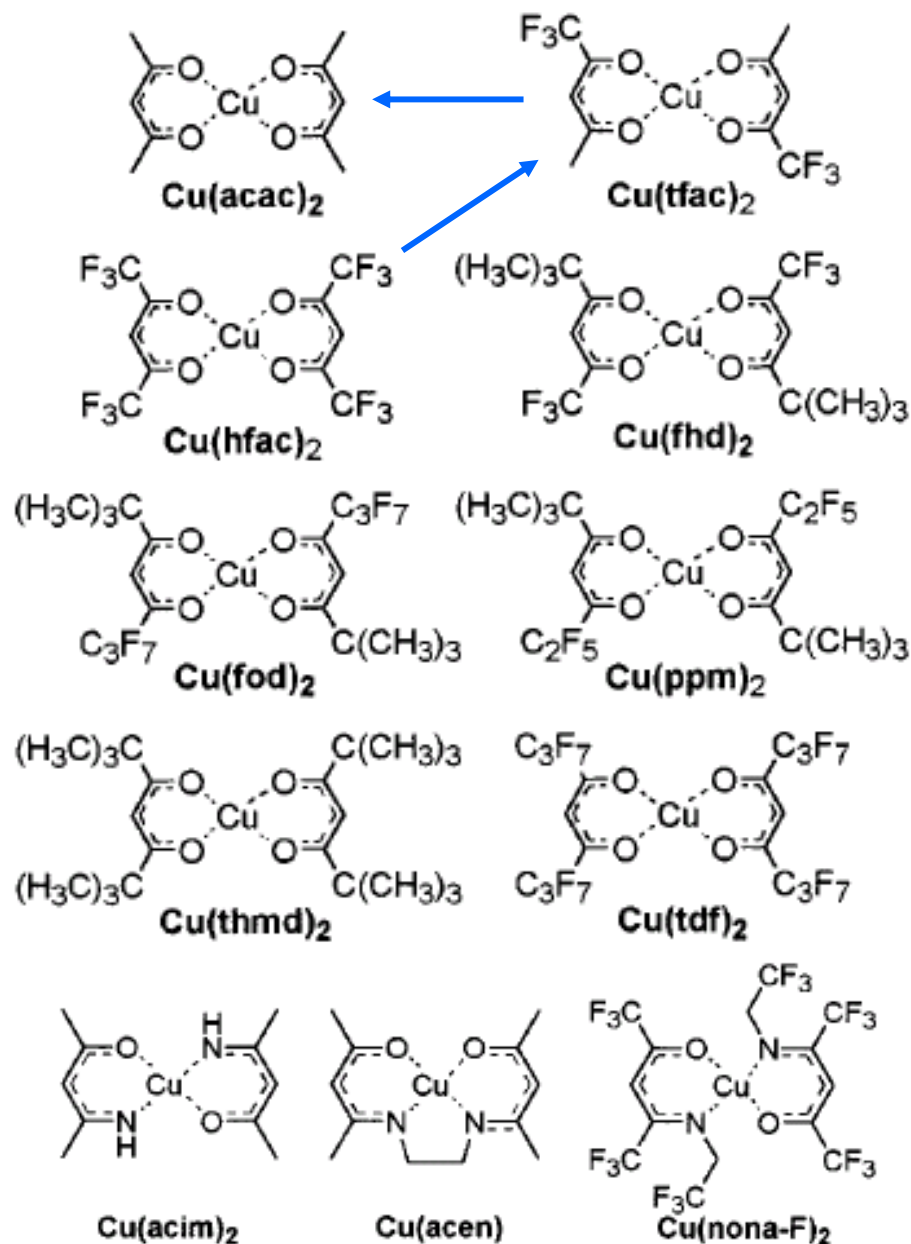
2

- Оптимальная энергия связи металл-лиганд:
- устойчивость при испарении
  - сравнительно легкий разрыв в ходе реакции

3

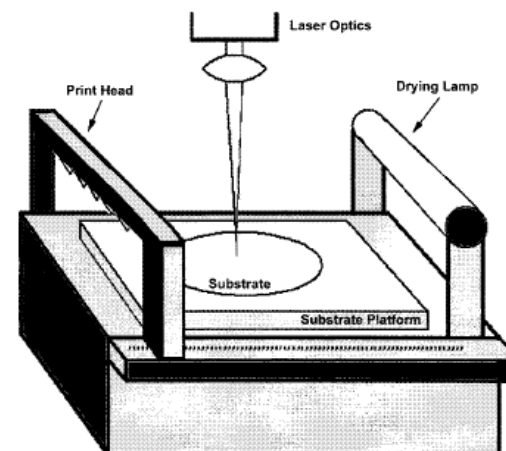
Адсорбируемость на подложке

## Прекурсоры для CVD меди



precursor	evaporation temp (°C)
$\text{Cu}(\text{hfac})_2$	120
$\text{Cu}(\text{tfac})_2$	135–160
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	180–200
$\text{Cu}(\text{thmd})_2$	100
$\text{Cu}(\text{ppm})_2$	100
$\text{Cu}(\text{fod})_2$	-
$\text{Cu}(\text{acim})_2$	287
$\text{Cu}(\text{acen})$	204
$\text{Cu}(\text{nona-F})_2$	85–105

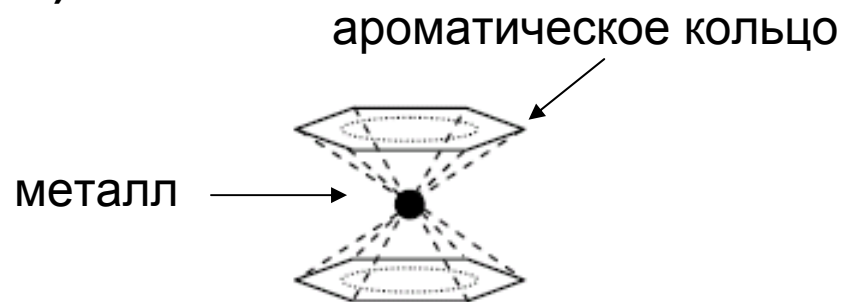
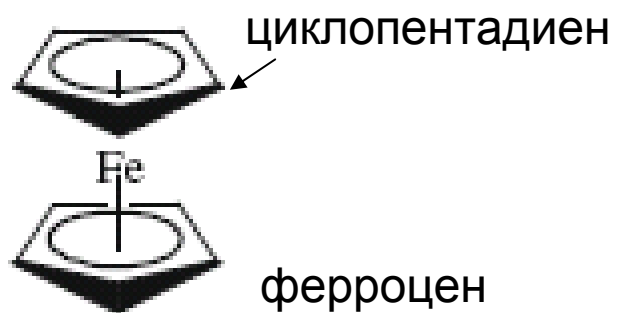
$p \ll 1 \text{ атм}$



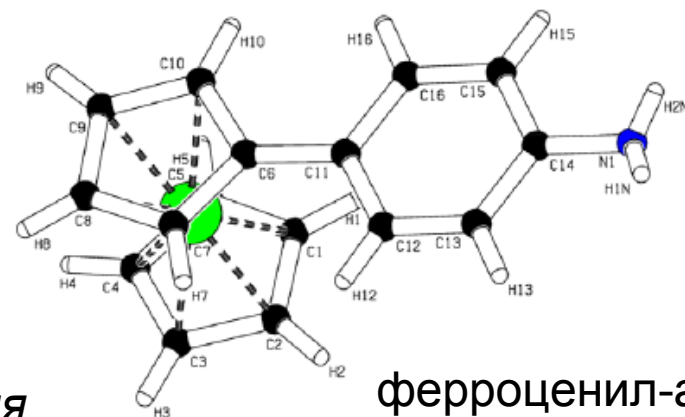
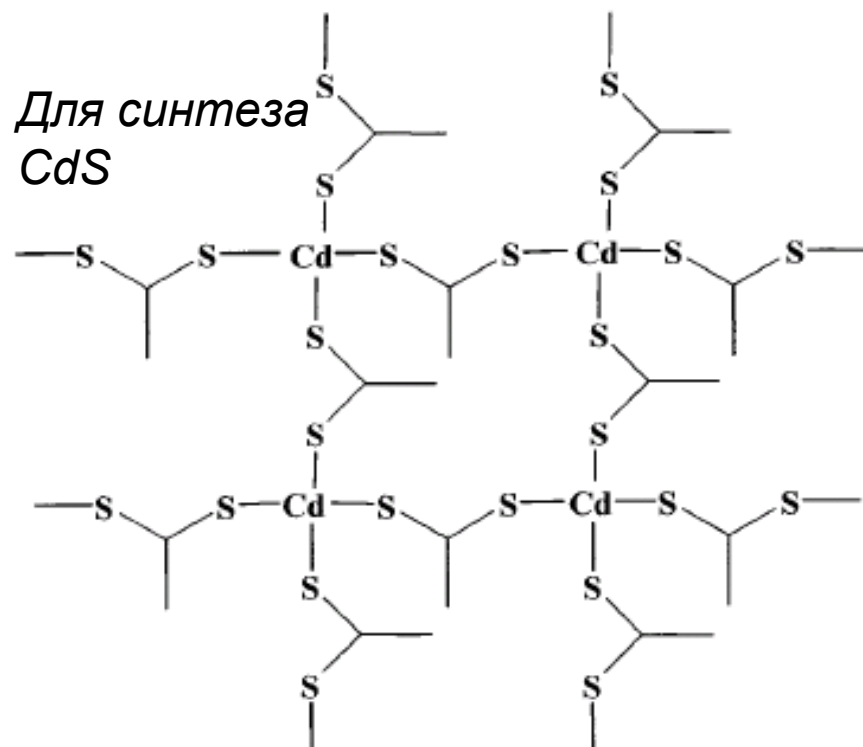
CVD-печать «чернилами» из суспензии комплексов меди (1 – 400 мкм)

Chem. Rev. 102 (2002) 1525-49

## Сэндвичевые соединения ( $\pi$ -комплексы)

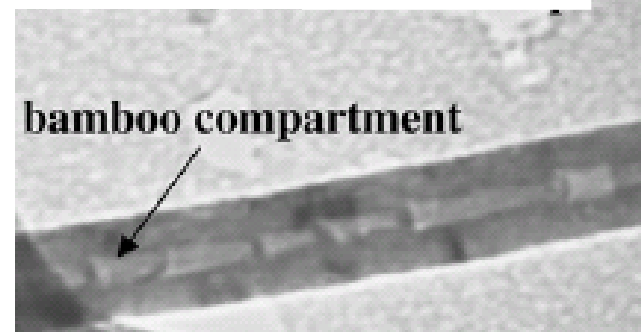


## Синтез бинарных и допированных продуктов из единого прекурсора



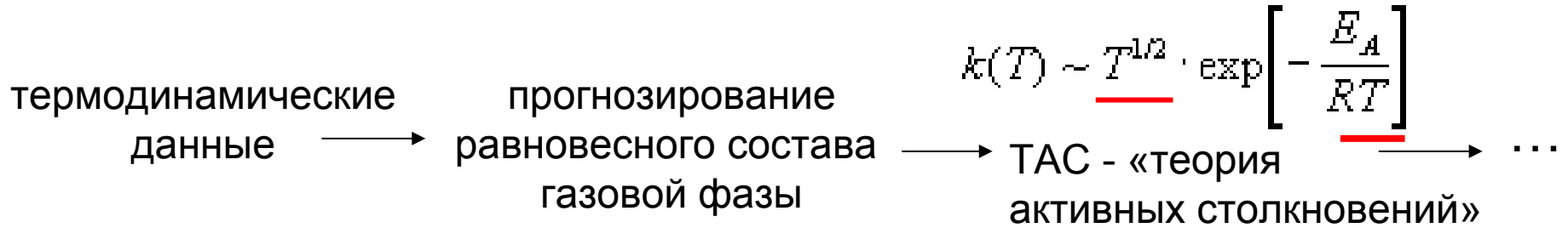
100 nm

Для допирования углерода азотом

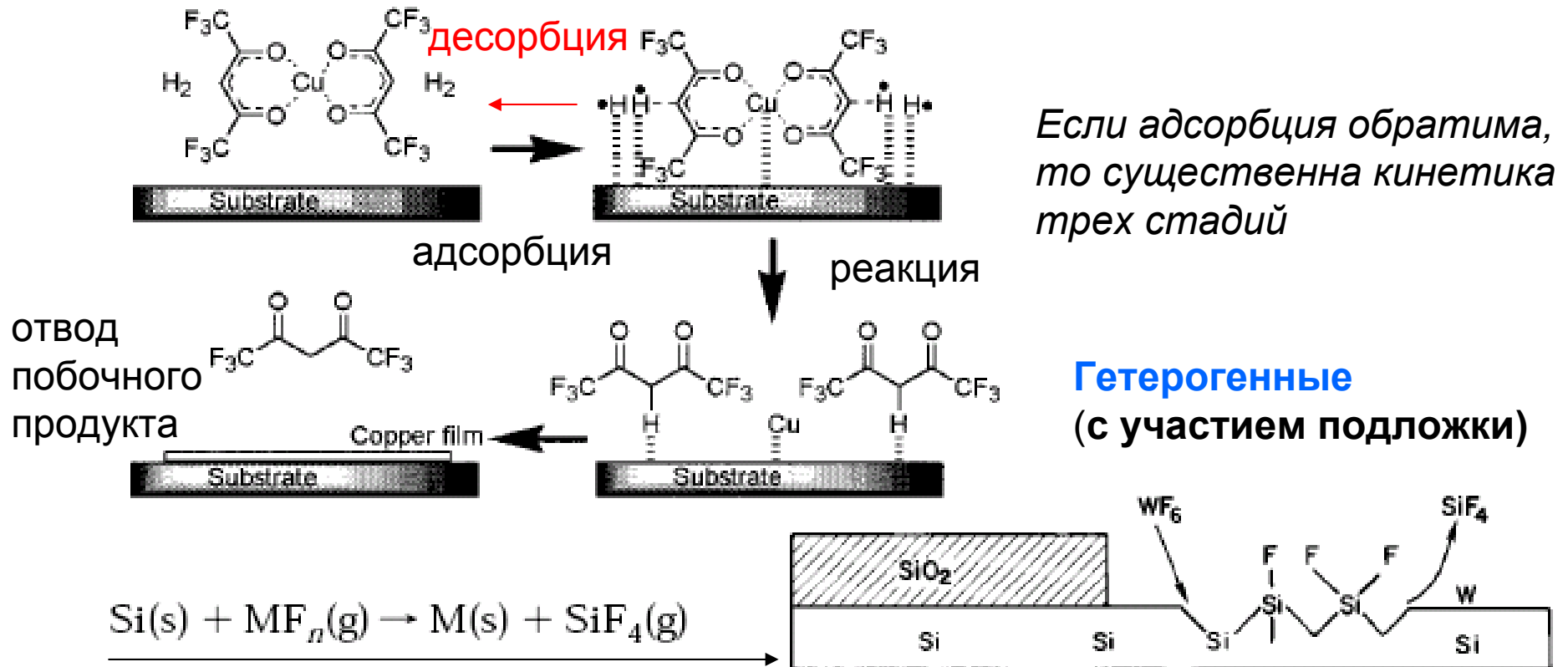


# Конкурирующие химические процессы

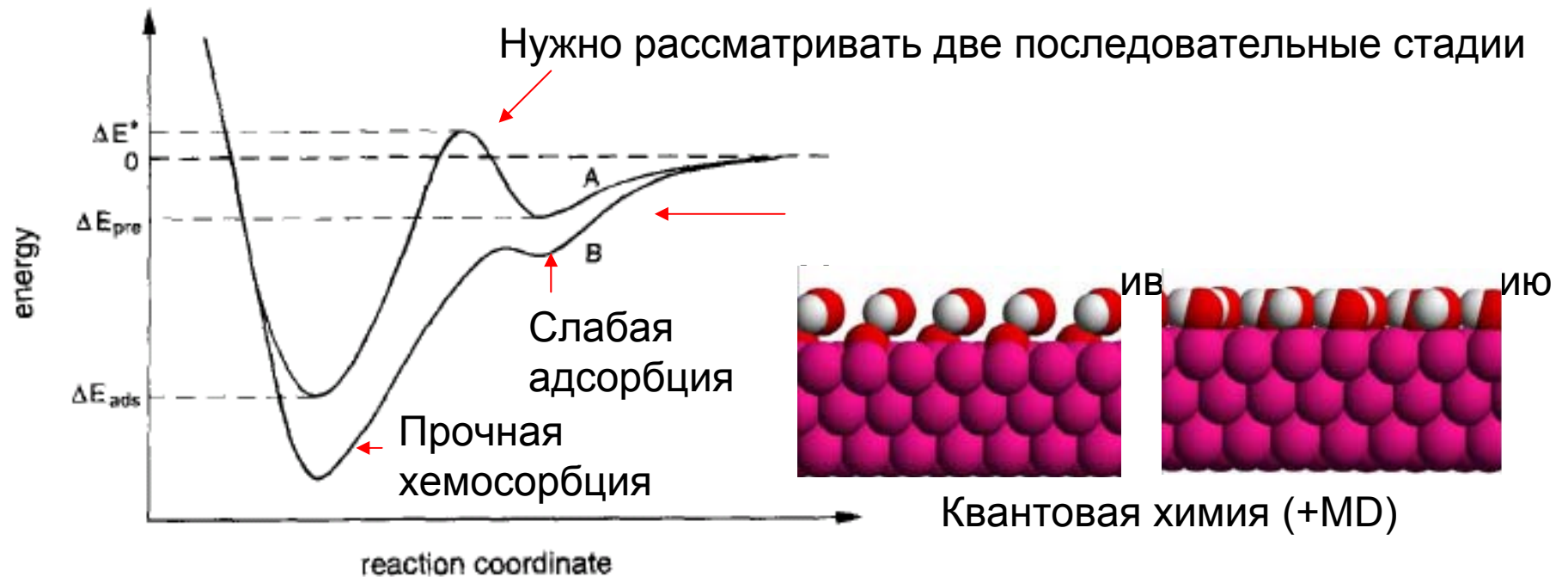
**Гомогенные** (в газовой фазе, реакционная зона - в объеме реактора)



**Гетерогенные** (на подложке, реакционная зона – на межфазной границе)



*Если адсорбция обратима, то существенна кинетика трех стадий*



## В реальной практике - формальная кинетика многостадийных процессов

Реакция на поверхности:

$$k \sim \theta$$

↑  
степень заполнения  
поверхности адсорбатом

Адсорбция и десорбция:

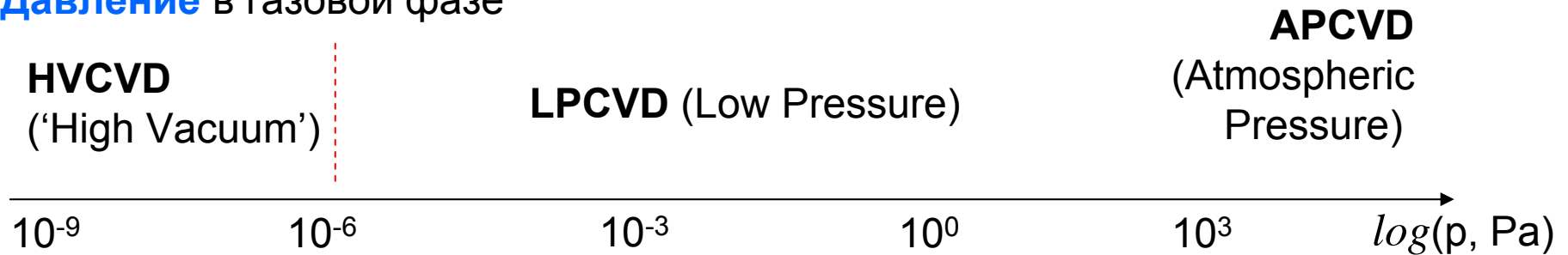
$k$  зависит от давления в газовой фазе

В стационарных условиях определяется балансом скоростей адсорбции и (десорбции + реакции)

**С.Я.Уманский, Теория элементарного акта химического превращения в газе**, М., МГУ, 2000, 286с. Версия 2006:  
[http://www.chemphys.edu.ru/media/files/CHAPT\\_01.....\\_10](http://www.chemphys.edu.ru/media/files/CHAPT_01....._10)

## Варьируемые технологические параметры

**Давление** в газовой фазе



**Температура** (в камере реактора и на поверхности подложки)

Типичный интервал -  $(0.15 \div 0.30) \cdot t_m$

**Дозирование** реагента

Использование **катализаторов** (cat-CVD)

↑  
Rapid Thermal (**RTCVD**)  
Hot Wire (**HWCVD**) =  
= Hot Filament (**HFCVD**)

**Конфигурация** реактора (расстояние от источника реагента до поверхности)

Дополнительные управляющие параметры + снижение температуры:

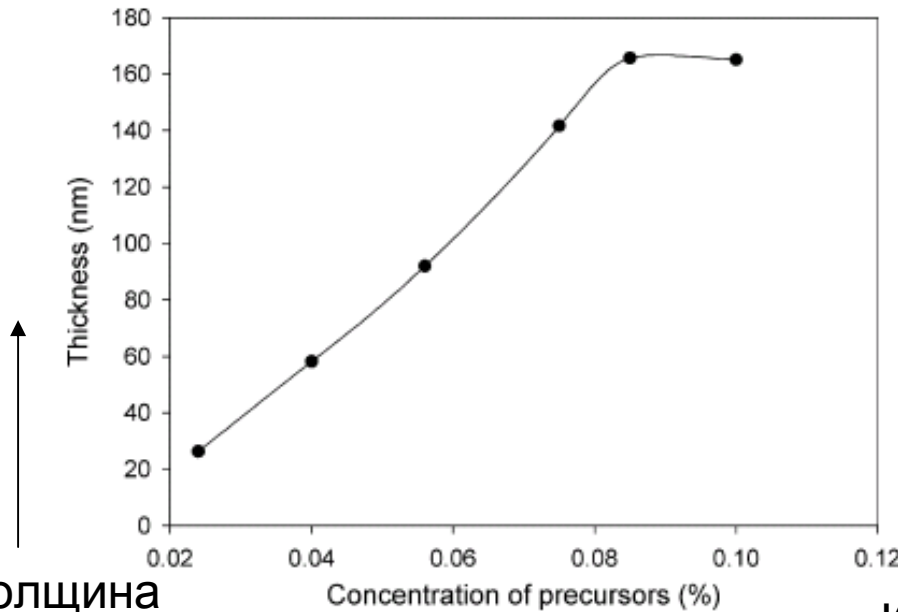
Plasma Enhanced (**PECVD**)

Plasma Assisted (**PACVD**); Microwave Plasma-Assisted (**MAPCVD**)

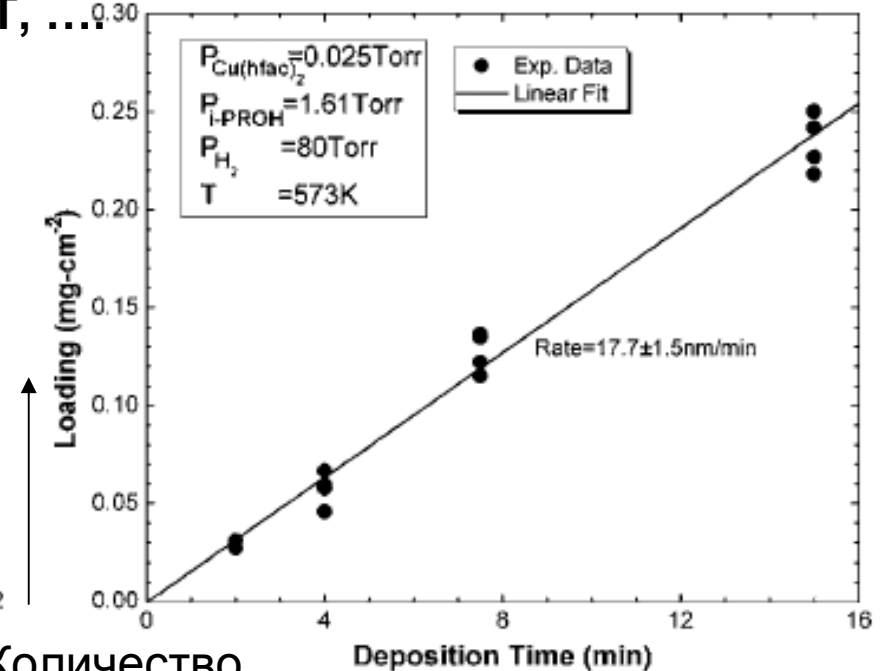
Laser Assisted CVD



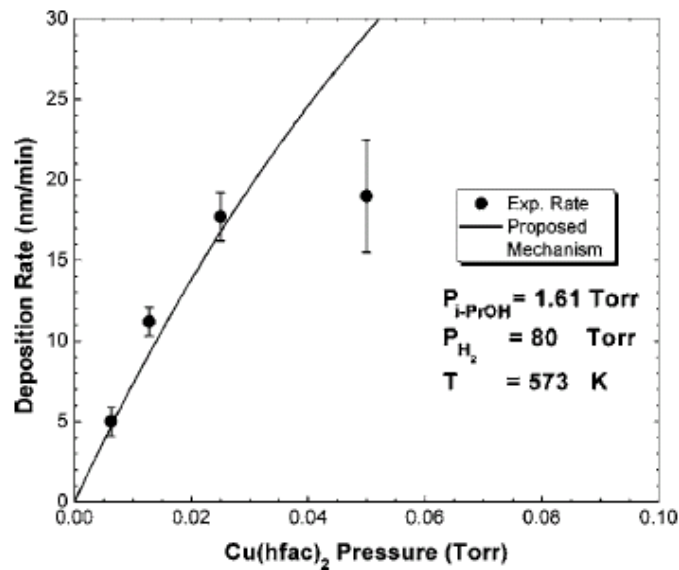
# Экспериментальные зависимости от $p$ , $T$ , ...



Толщина  
(эллипсометрия)



Количество  
нанесенного вещества  
(кварцевое микровзвешивание, QCM)



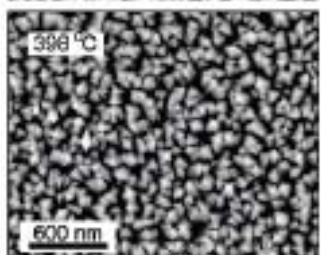
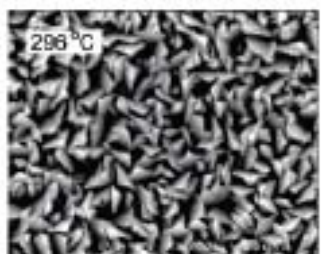
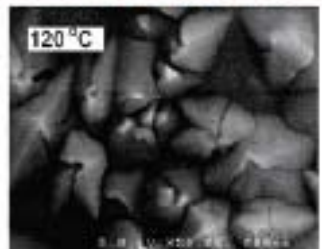
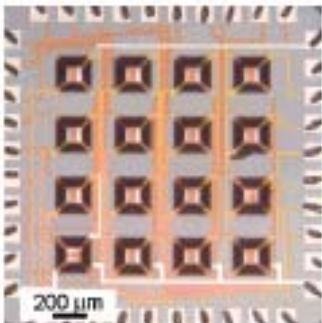
... и сопоставление с формально-  
кинетической моделью

## Комбинаторный подход

Microhotplate array

CVD получение  $\text{TiO}_2$  из  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$

Chem. Mater. 14 (2002) 1071

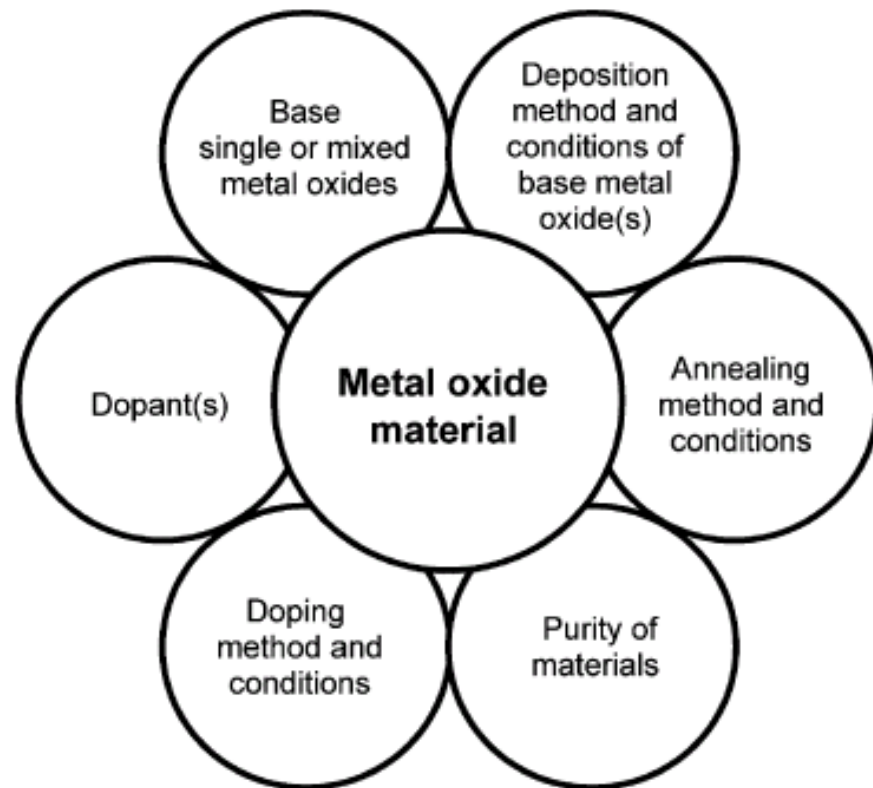


120 C

210 C

296 C

392 C



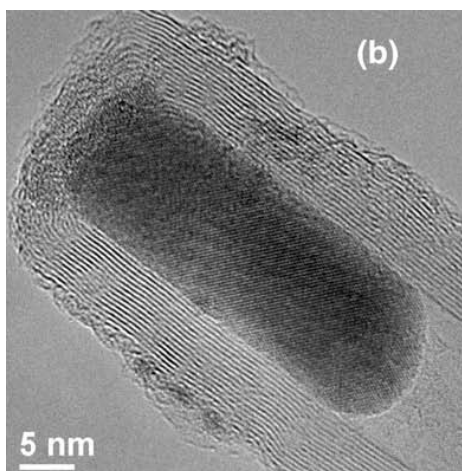
Diversity of optimization parameters during the preparation of metal oxide sensing materials.

Chem. Rev. 108 (2008) 770-813

Каталитическое осаждение из газовой фазы:

two-step CVD

continuous-feed CVD



Катализатор (Fe) у дна растущей нанотрубки

Ксилол + ферроцен

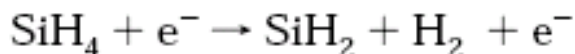
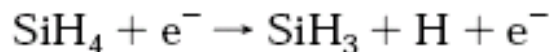
↓  
C

↓  
Fe

Carbon 47 (2009) 384-395

Плазменная активация (PECVD и аналоги)

- диссоциация с участием электронов



- реакции ионов и молекул с радикалами



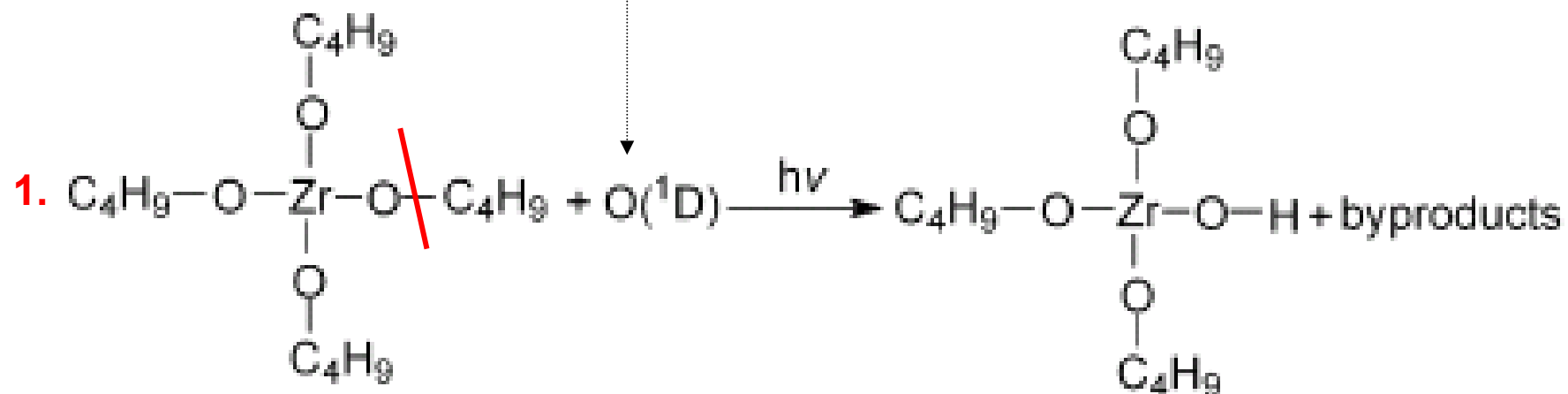
	Plasma CVD	Thermal CVD
Gases flow rate (sccm)		
He + TEOS (35°C)	375	250-700
O <sub>2</sub>	300-330	0-1000
Ozone (~15% by volume in O <sub>2</sub> )	—	500-1400
Pressure (torr)	6.9	50
RF power density (W/cm <sup>2</sup> )	2.0	—
Temperature (°C)	50-440	200-440
Electrode spacing (cm)	0.44	0.4-0.69
Deposition rate (nm/min)	750-1000	2-200
Refractive index	1.46-1.47	1.47-1.49
Film stress (dyne/cm <sup>2</sup> )	2 × 10 <sup>9</sup> C <sup>a</sup>	0.5 × 10 <sup>9</sup> C <sup>a</sup>

J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2209-15

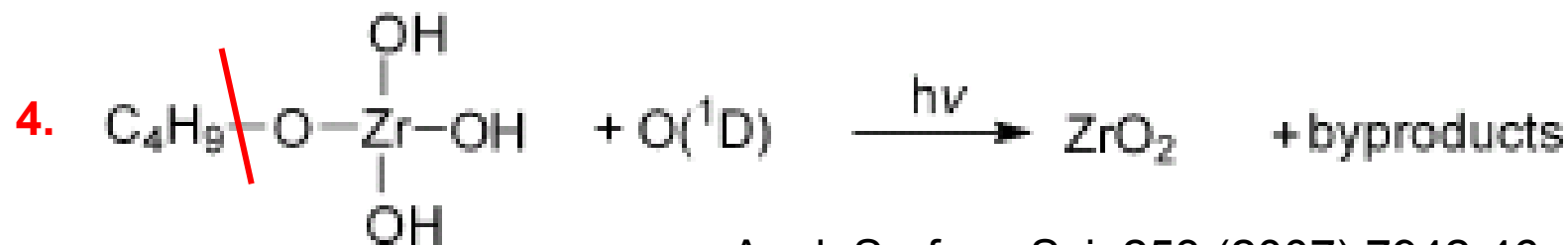
## Ultraviolet-assisted injection liquid source CVD (UVILS-CVD)



окислитель



..... последовательное окисление остальных бутильных групп .....



# Классификация методов осаждения, ориентированная на микро- и наноструктурные особенности фрагментов устройств

## Продукты осаждения:

поликристаллические

монокристаллические

эпитаксиальные

автоэпитаксия

гетероэпитаксия  
(формируется  
переходный слой)

сверхрешетки



«обычные» процессы CVD  
(«одноисточниковые»):

скорость осаждения до 100 нм/мин,  
но заполнение поверхности ниже  
монослойного

**Atomic Layer Deposition (ALD)**  
или **Atomic Layer Epitaxy (ALE)**

реагенты встречаются только  
на поверхности подложки  
(«многоисточниковое» CVD)

импульсная подача реагентов

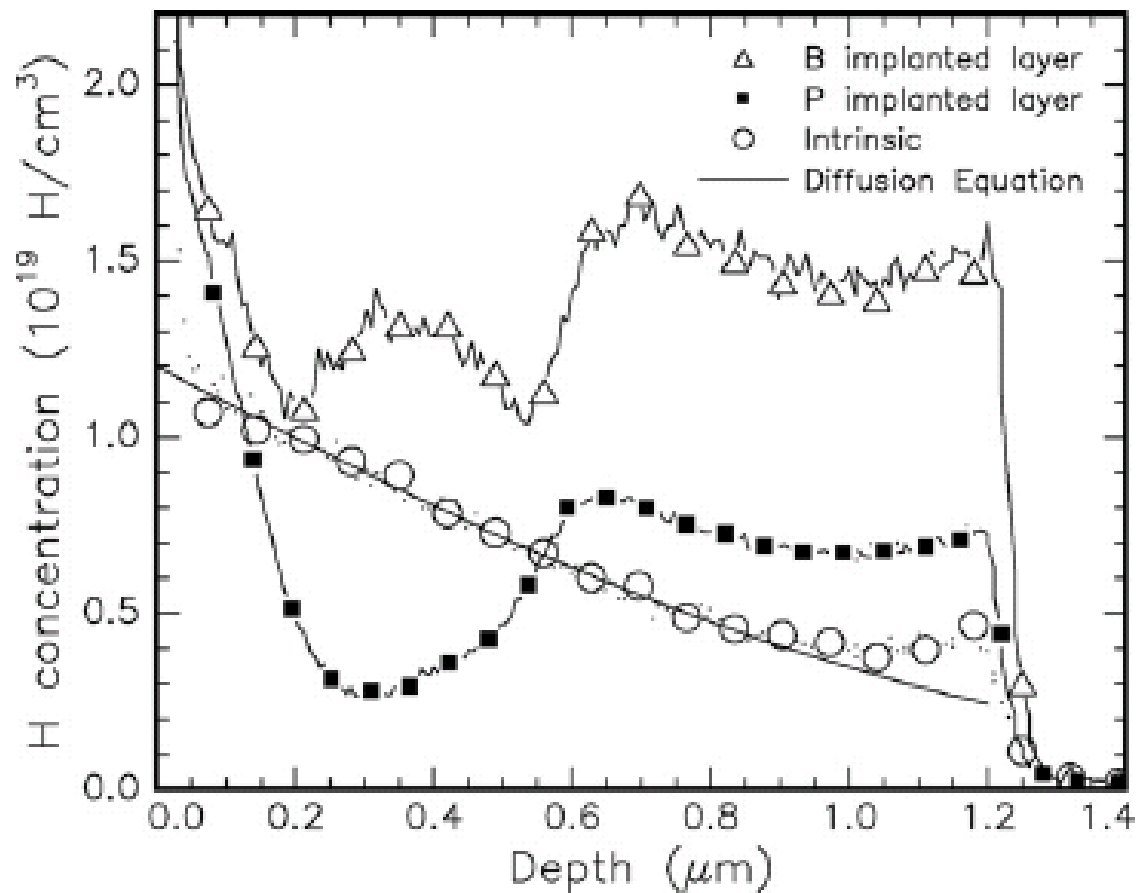
Скорость – до ~1 нм/мин

*Презентация «30 лет ALD», T. Suntola:*

<http://www.sci.fi/~suntola/>

## Подложки - кремний

Ионная имплантация: доза ионов ( $\text{см}^{-2}$ ), энергия пучка (МэВ), температура  
аморфизация, легирование



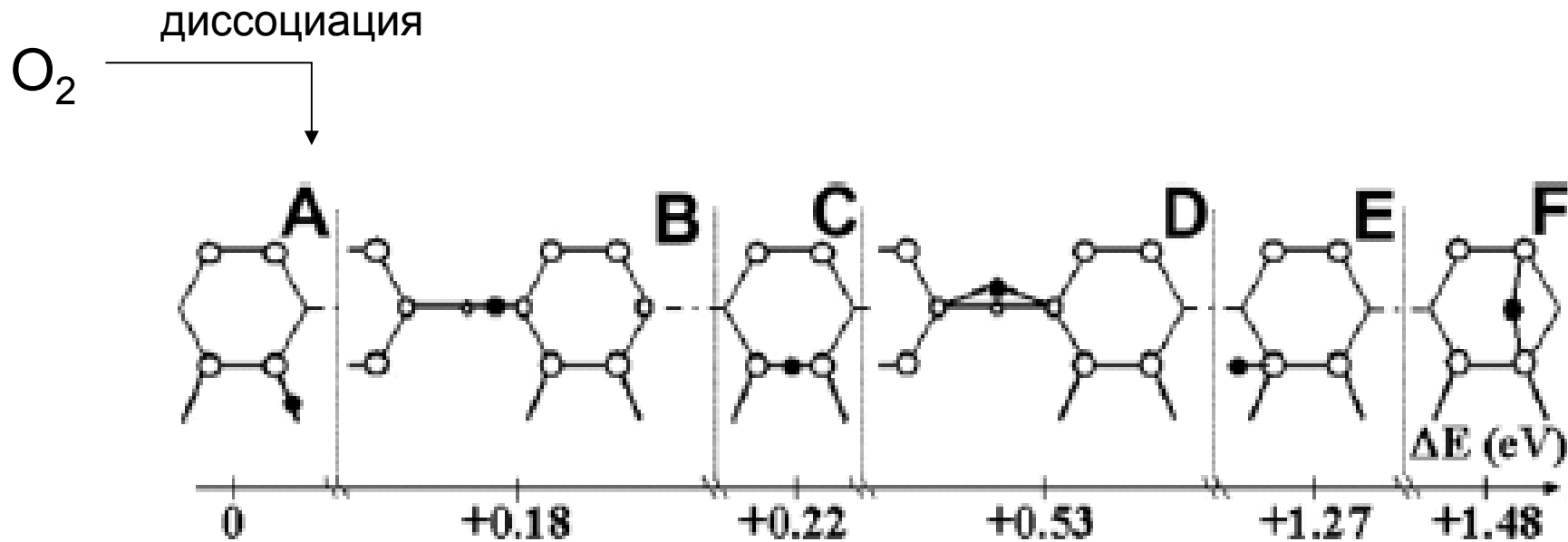
Ускорение транспорта H из наружных слоев в присутствии B или P

Метод анализа профиля -**SIMS** (Secondary Ion Mass Spectrometry = вторичная ионная масс-спектрометрия)

## Подложки - кремний

### Отжиг:

- Solid Phase Epitaxy (SPE) = твердофазная эпитаксия
- (в атмосфере кислорода) – формирование слоя  $\text{SiO}_2$

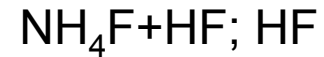


переход атома O в приповерхностный слой

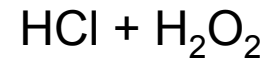
↓  
диффузия в твердой фазе

**Травление** для удаления оксидного слоя

Подложки - **кремний**

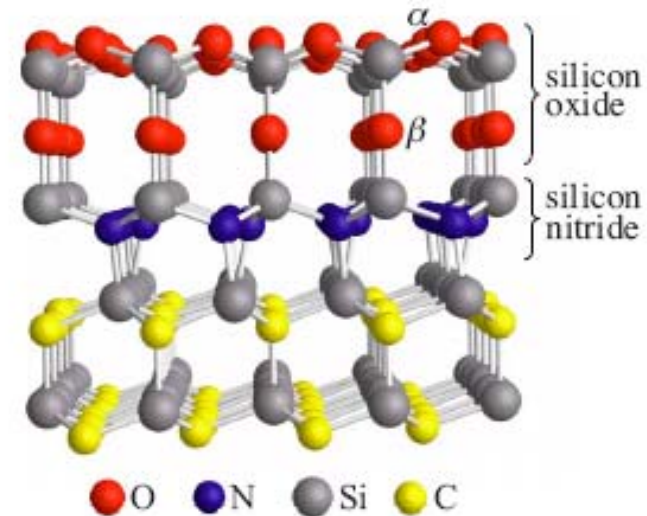


**Очистка поверхности**

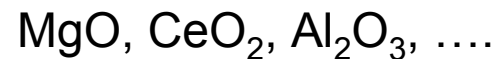


Подложки – **кремний и карбид кремния**

Отжиг в атмосфере  $\text{N}_2$ :



Подложки – **грани монокристаллов оксидов**

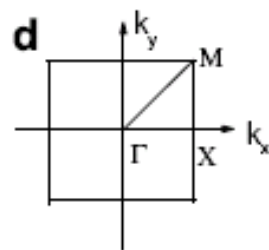
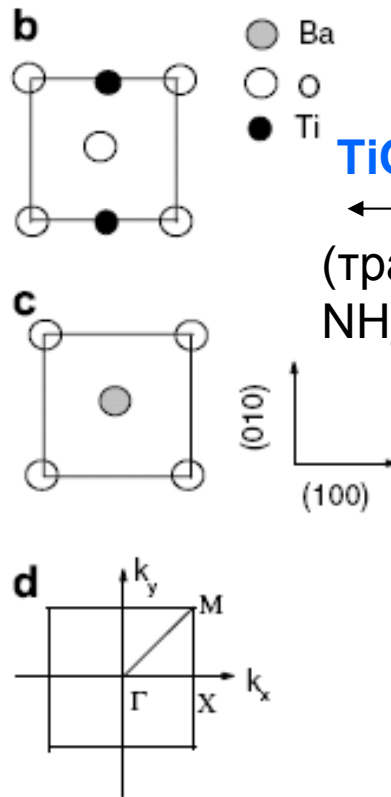
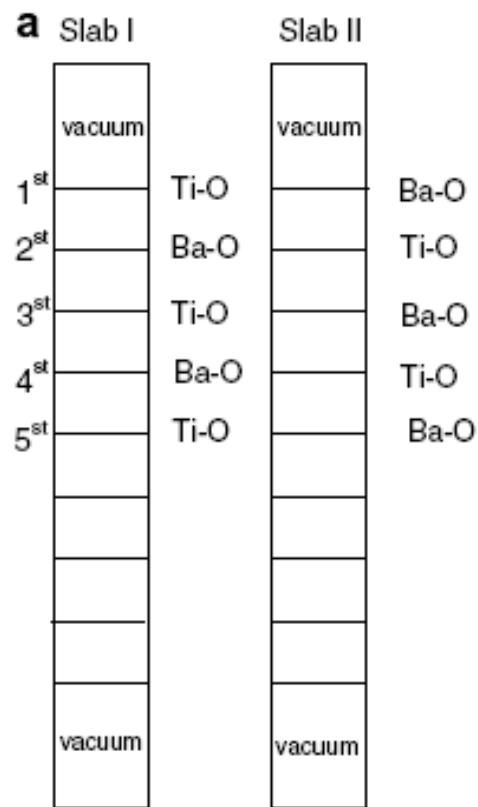




# «Терминированные» грани монокристаллов сложных оксидов

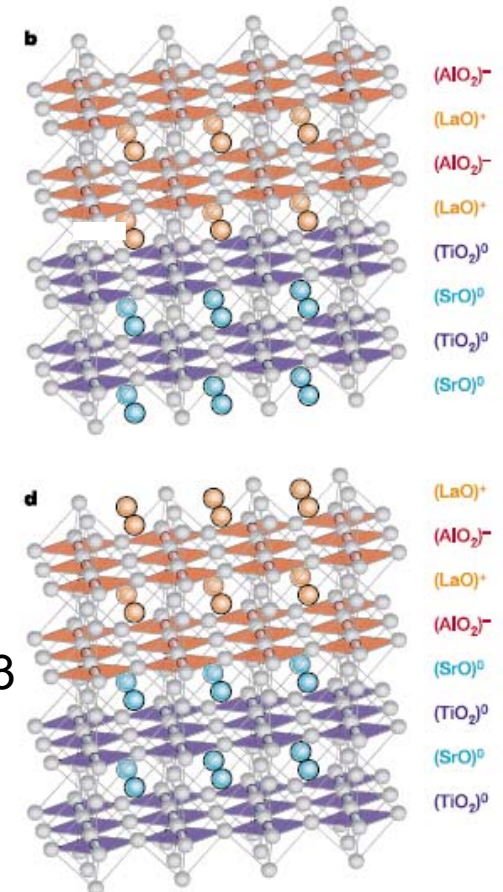


Surface Sci. 601 (2007)1345



Equilibrium atomic displacements (relative to ideal positions) for the BaO- and TiO<sub>2</sub>-terminated surface, when no symmetry breaking distortions are allowed, given as a fraction of the experimental cubic lattice constant  $a_c$

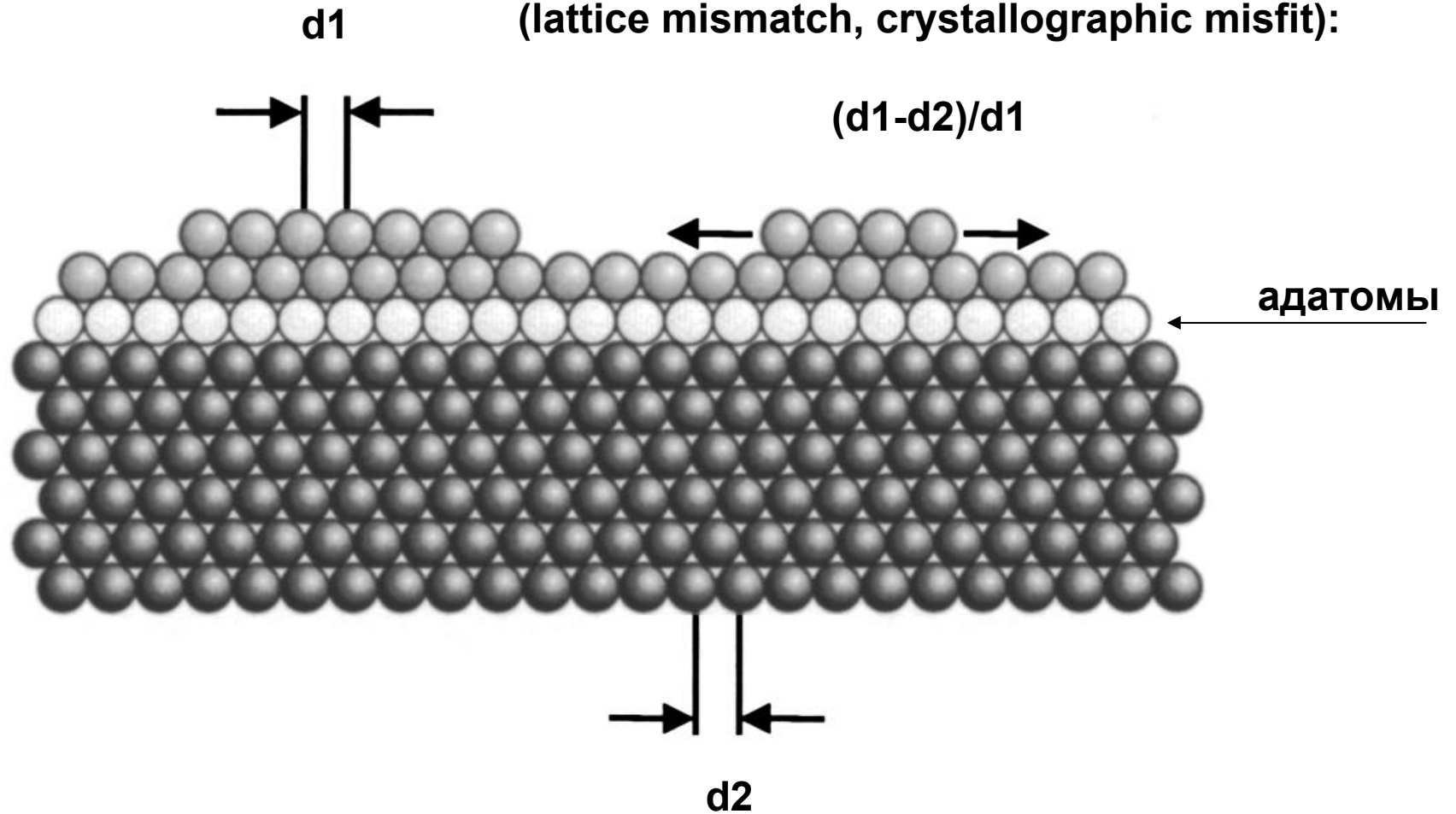
Layer	BaO surface	$\delta z$	TiO <sub>2</sub> surface	$\delta z$
1	Ba (1)	-0.01055	Ti (1)	-0.0264
	O (1)	0.00332	O (1)	0.0025
2	Ti (2)	0.02216	Ba (2)	0.0259
	O (2)	0.01704	O (2)	0.00461
3	Ba (3)	-0.00139	Ti (3)	-0.0044
	O (3)	-0.00401	O (3)	0.00015
4	Ti (4)	0.00411	Ba (4)	0.00423
	O (4)	0.00029	O (4)	0.0011



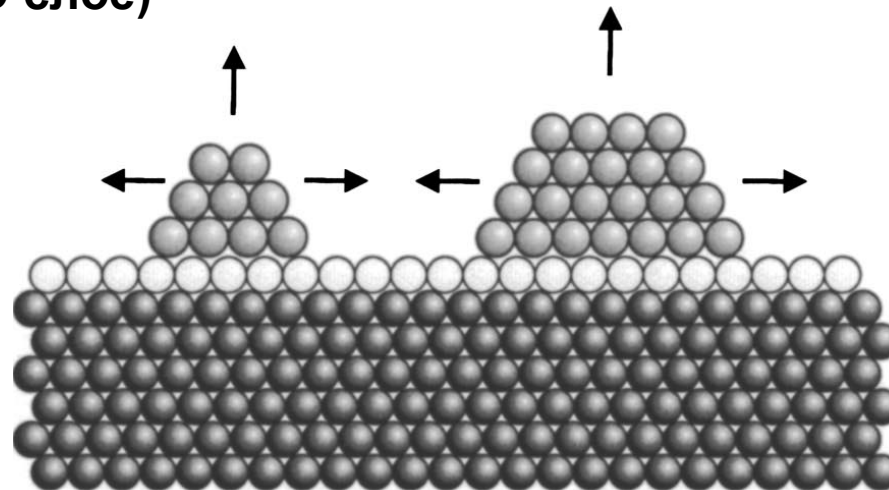
Nature  
427(2004)423

Frank-van der Merwe growth mode  
(послойный рост)

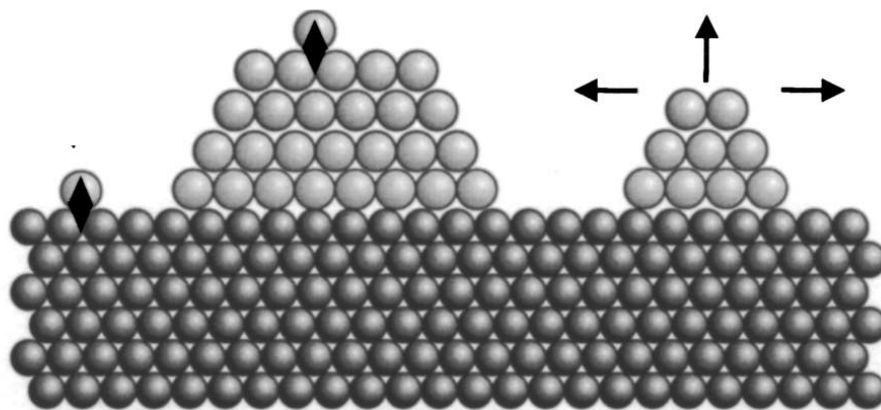
Несоответствие кристаллических решеток  
(lattice mismatch, crystallographic misfit):



**Stranski-Krastanov growth mode**  
(образование 3D островков на 2D слое)



**Volmer-Weber growth mode**  
Образование 3D островков на поверхности подложки

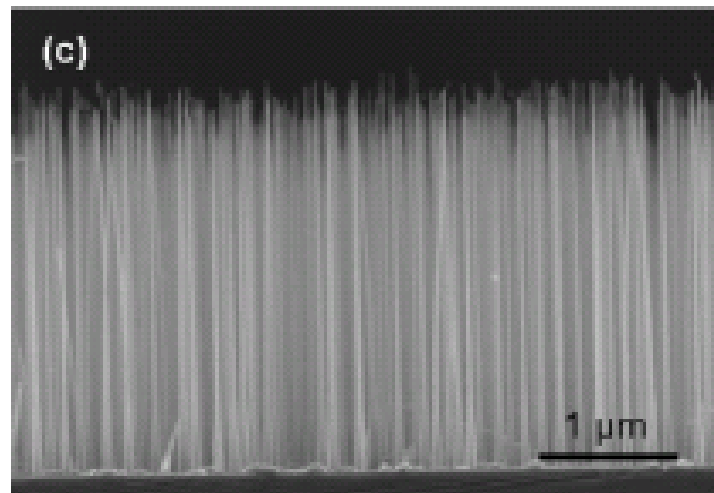
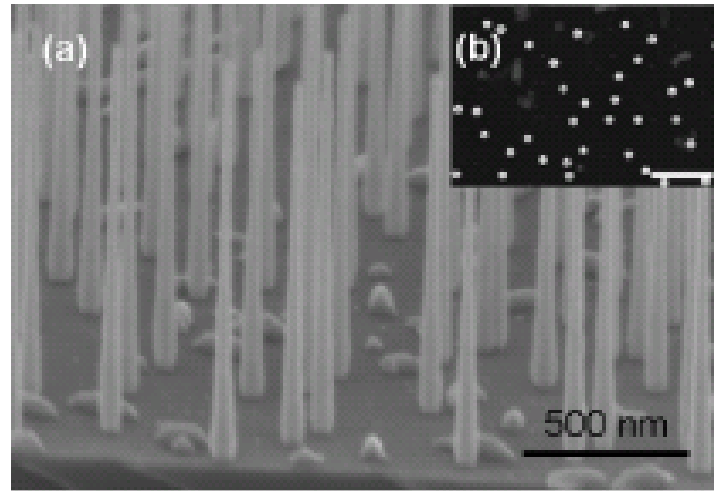


**Литература**

М.Фольмер,  
Кинетика образования  
новой фазы// М., Наука, 1986

# Механизм Vapor-Liquid-Solid (VLS): направленный рост при гетероэпитаксии

*каталитическое разложение реагента в MOCVD; часто катализатор - Au*



**InP на Si(111), 300 – 375 C**

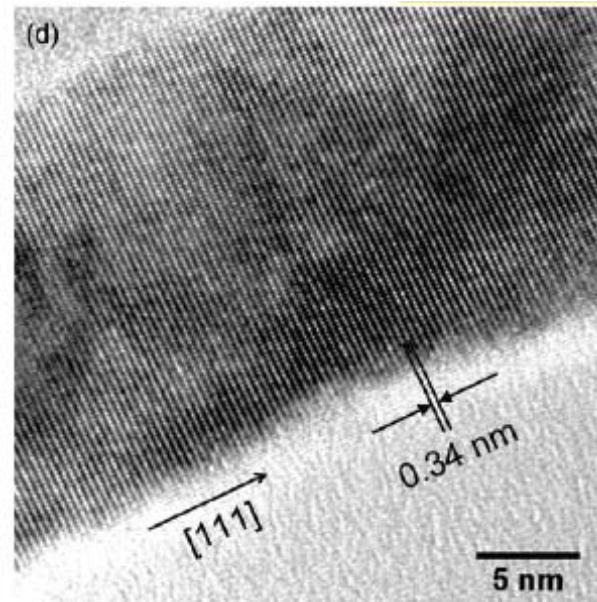
Триметилиндий → островки (капли) In,  
(In – катализирует и локализует рост)



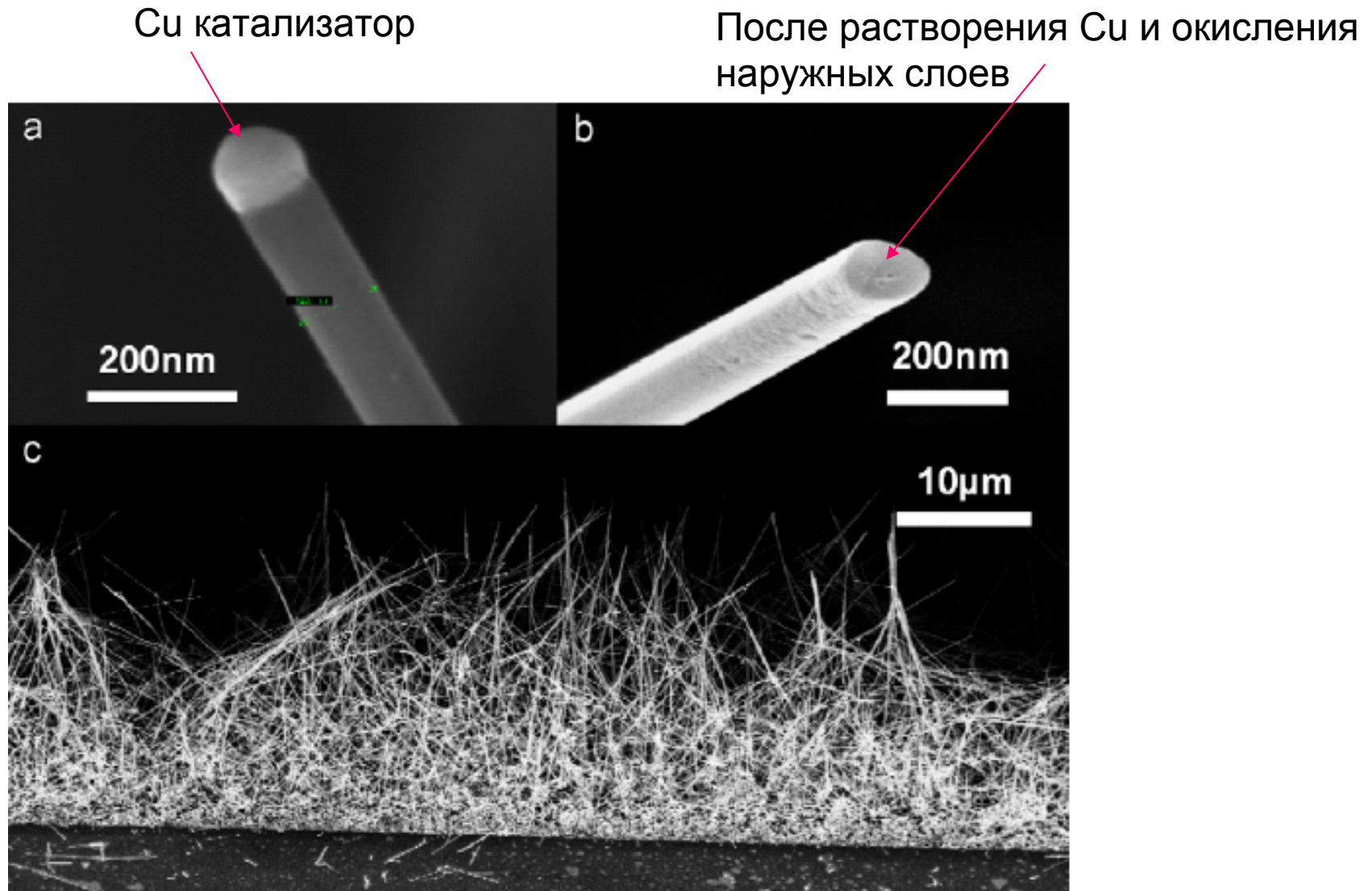
То же + третбутилфосфин



Остановка роста  
прекращением  
подачи прекурсора  
индия

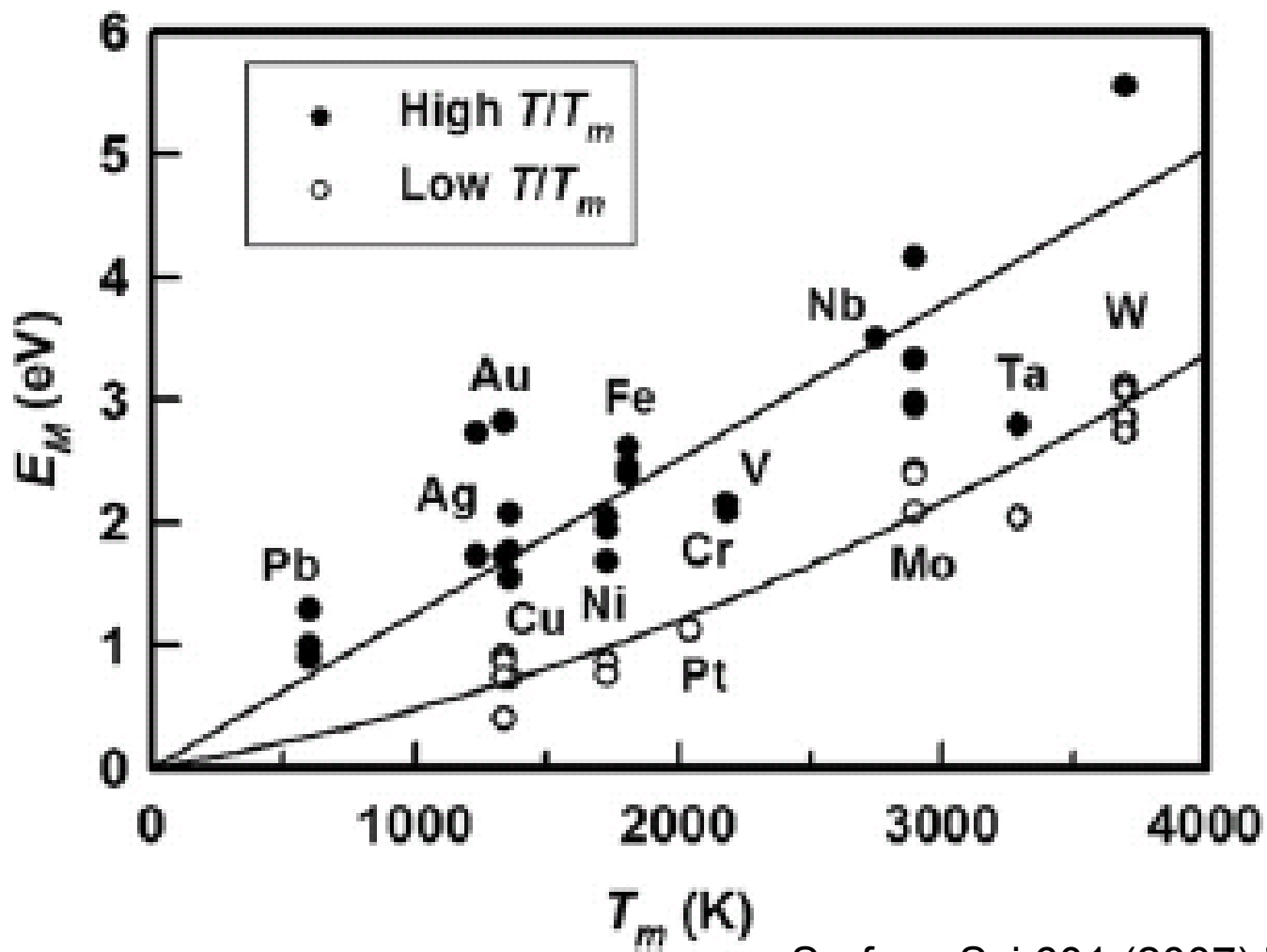


## Механизм Vapor-Liquid-Solid (VLS): направленный рост кремния

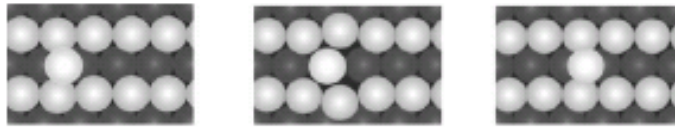


# Поверхностная диффузия – корреляции энергии активации и температуры плавления

Косвенные данные – по температурной зависимости скорости роста островков

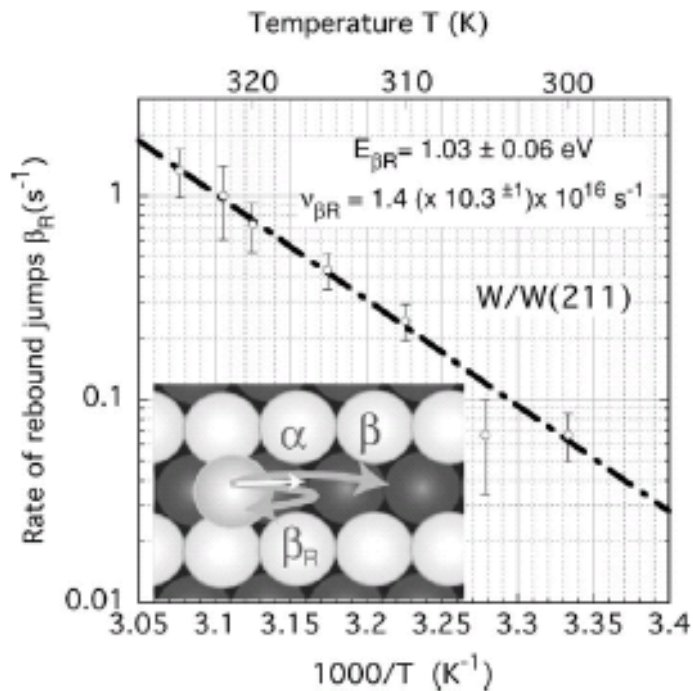


# Поверхностная диффузия – анализ на атомарном уровне



	Activation energy $E$ (eV)	Frequency prefactor $\nu$ ( $s^{-1}$ )
Single jumps $\alpha$	$0.84 \pm 0.06$	$2.2(\times 11.3^{\pm 1}) \times 10^{13}$
Double jumps $\beta$	$1.44 \pm 0.13$	$7.9(\times 127.3^{\pm 1}) \times 10^{21}$
Rebound jumps $\beta_R$	$1.03 \pm 0.06$	$1.4(\times 10.3^{\pm 1}) \times 10^{16}$

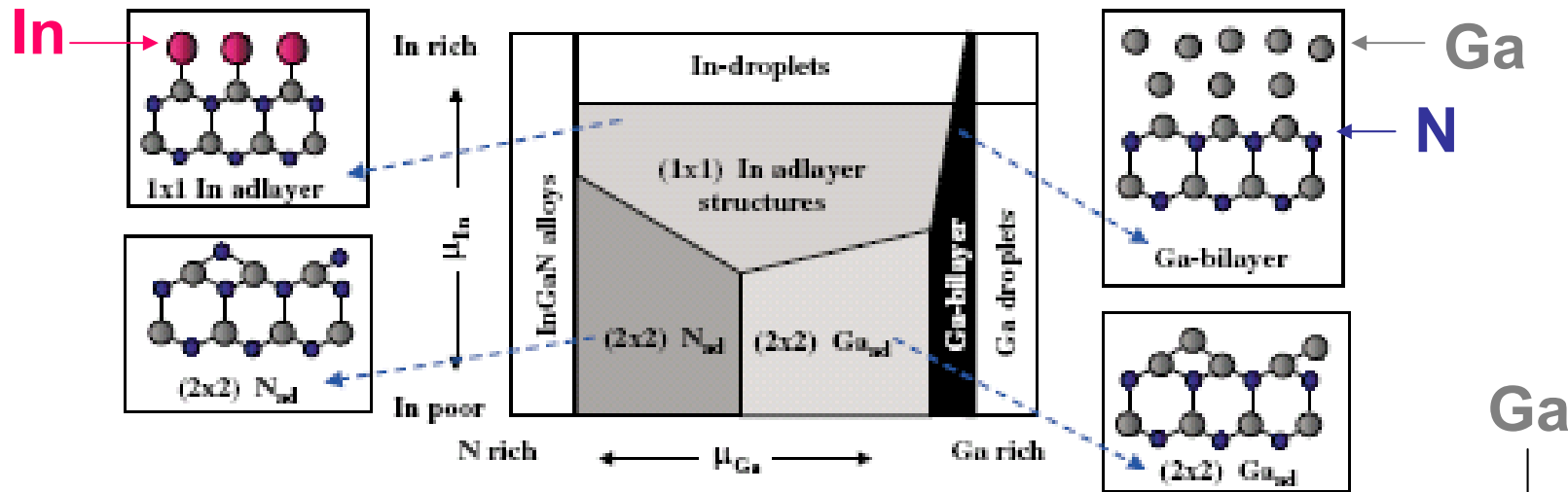
из статистики смещений



Движения с возвратом – на поверхностях высокоиндексных граней монокристаллов (при наличии «каналов»).

## Adlayer enhanced surface diffusion

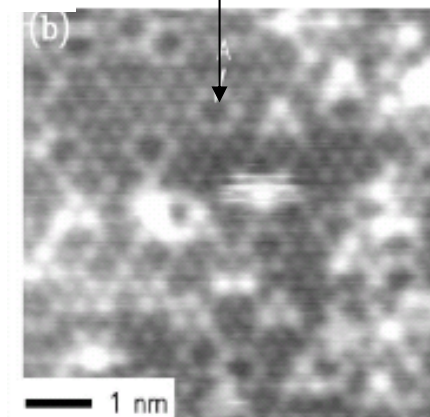
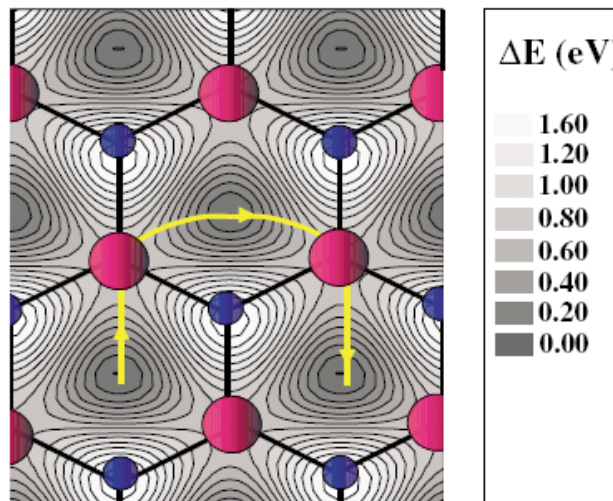
Нитрид галлия (GaN): т.р. 2791 К, температура разложения 1200 К.  
 Поверхностная диффузия при более низкой температуре ускоряется адатомами индия



Расчет поверхностей потенциальной энергии для разных путей диффузии N

**Барьеры 0.5/1.3 эВ**

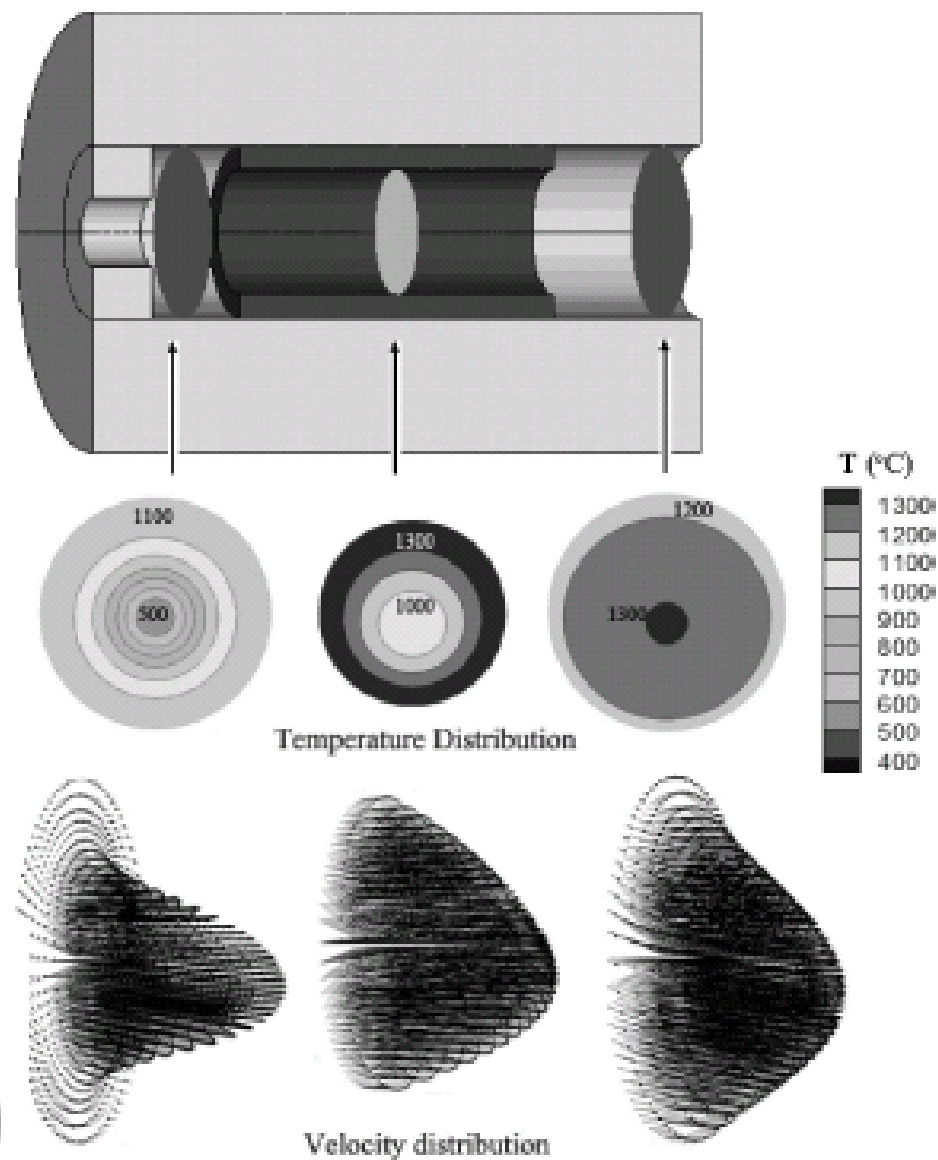
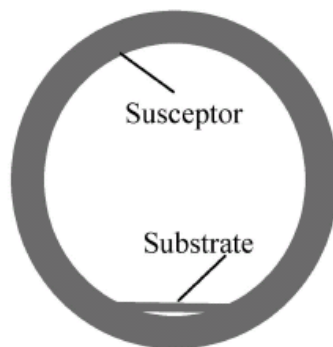
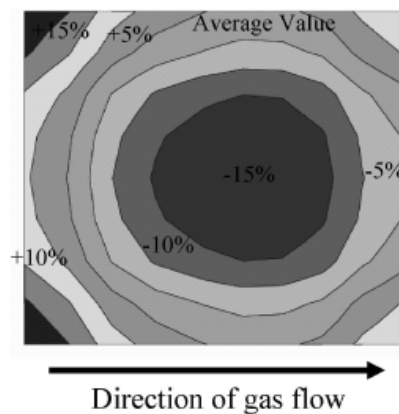
Phys. Rev. Lett.  
 90 (2003) 056101



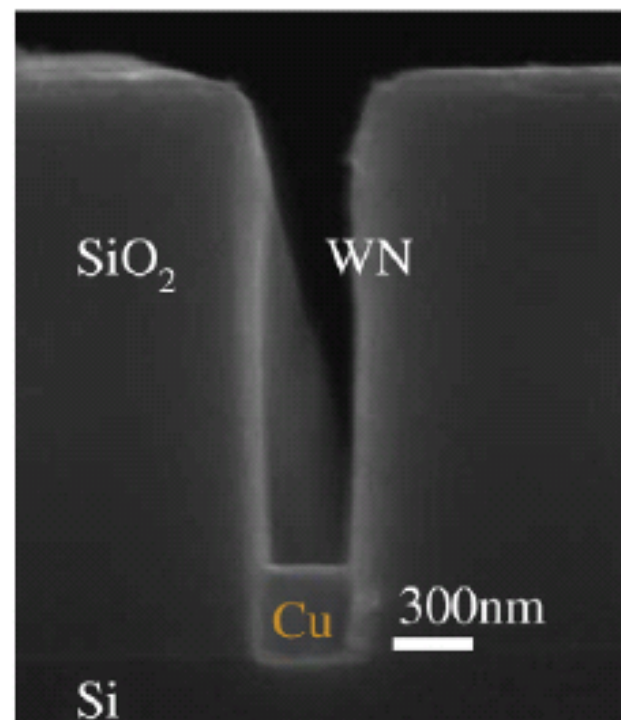
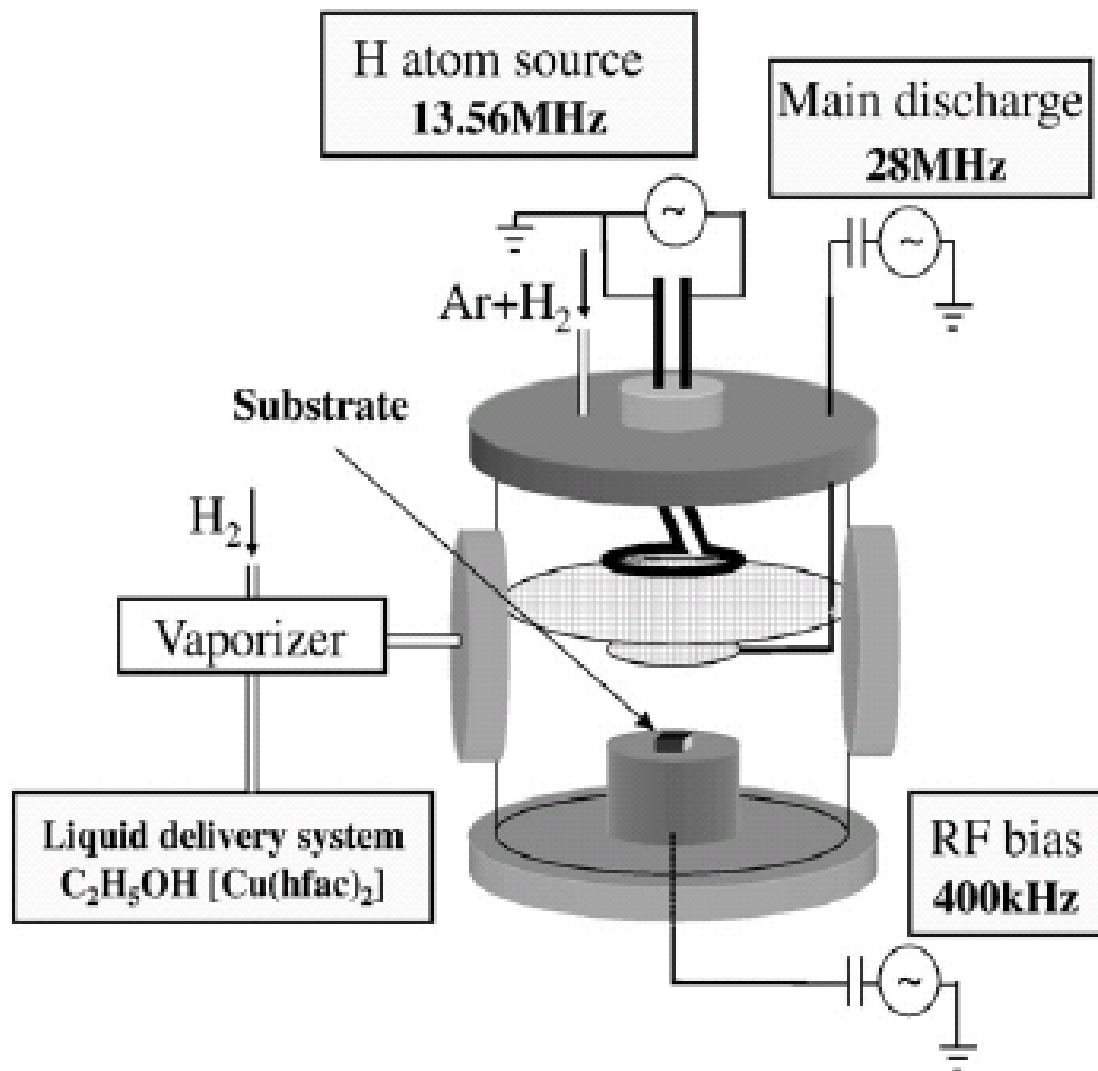


## Реакторы: проточный, с единым источником реагентов

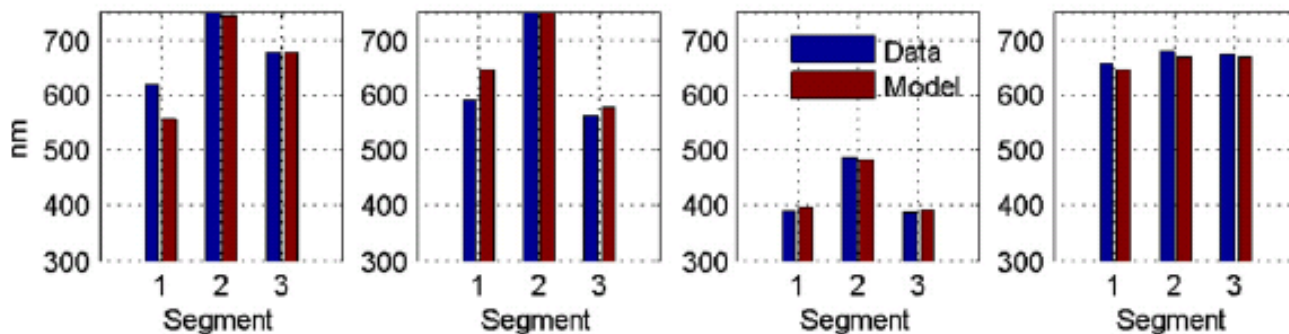
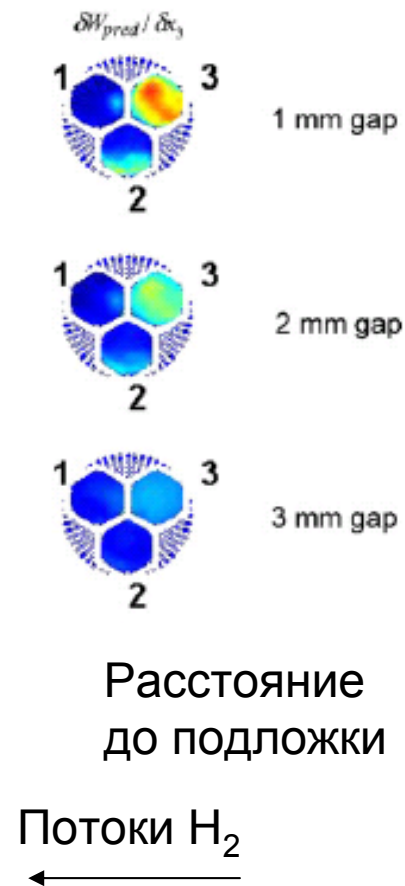
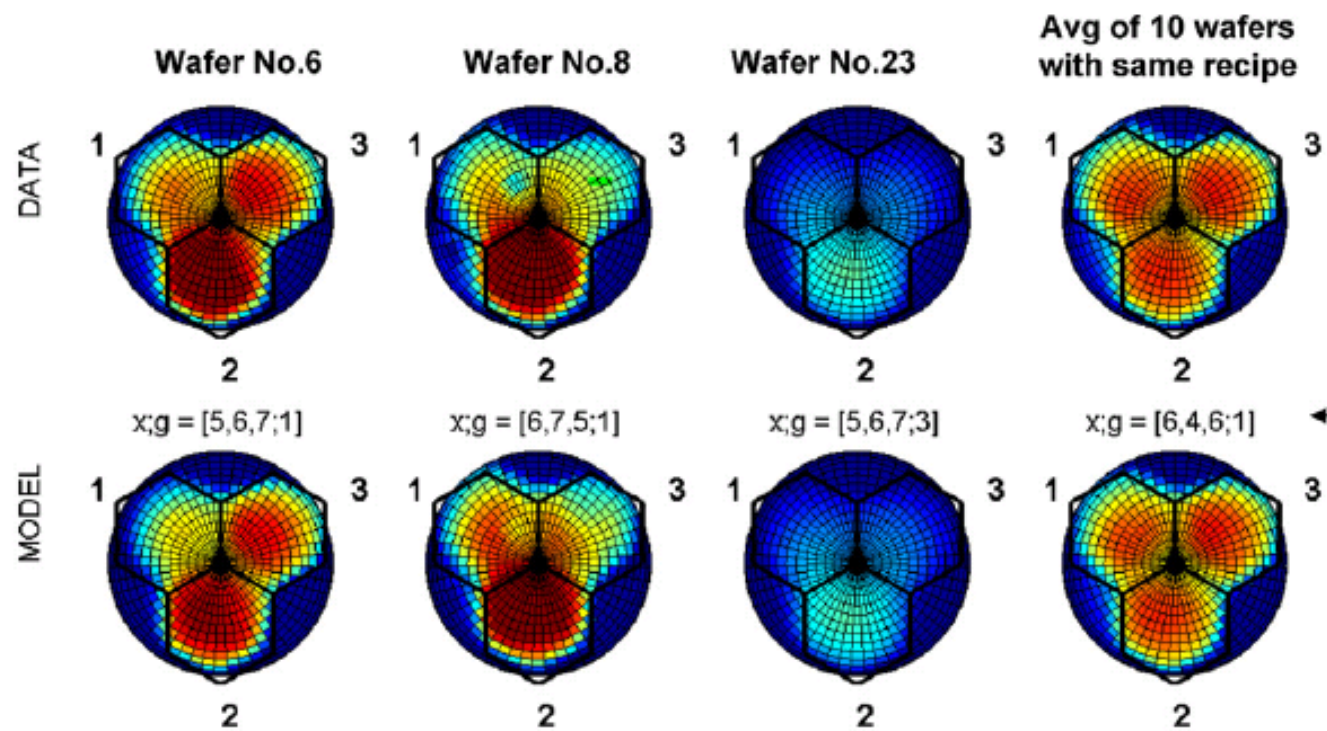
A typical hot-wall horizontal HCVD reactor<sup>10–12</sup> for SiC deposition is depicted schematically in Figure 2. SiC deposition occurs in a growth chamber that is made of a tubular dense graphite susceptor surrounded by graphite foam. The inner dimensions of the reactor chamber are 55 mm in diameter and 200 mm in length. A 6H-SiC substrate with the dimension of 1 cm × 1 cm is positioned on the inner wall of the susceptor. A mixture of gas precursors and carrier gas is delivered through a graphite channel from the left end and exhausted from the other. The growth chamber is sealed in a double-walled, water-cooled quartz tube. The radio frequency induction coils that surround the quartz tube are used to acquire the deposition temperature. The growth experiments were performed in the temperature range of 1400–1700 °C, at the pressure of 200 Torr, with the flow rates of SiCl<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, and H<sub>2</sub> varying in the range of 5–180 sccm, 2.5–30 sccm, and 5–15 slm, respectively.<sup>10–12</sup> The gas mixtures were preheated to 50 °C before entering the growth chamber. The deposition temperature refers to the temperature at the center of the substrate hereafter in this paper.



# Реакторы: плазменный, двухисточниковый

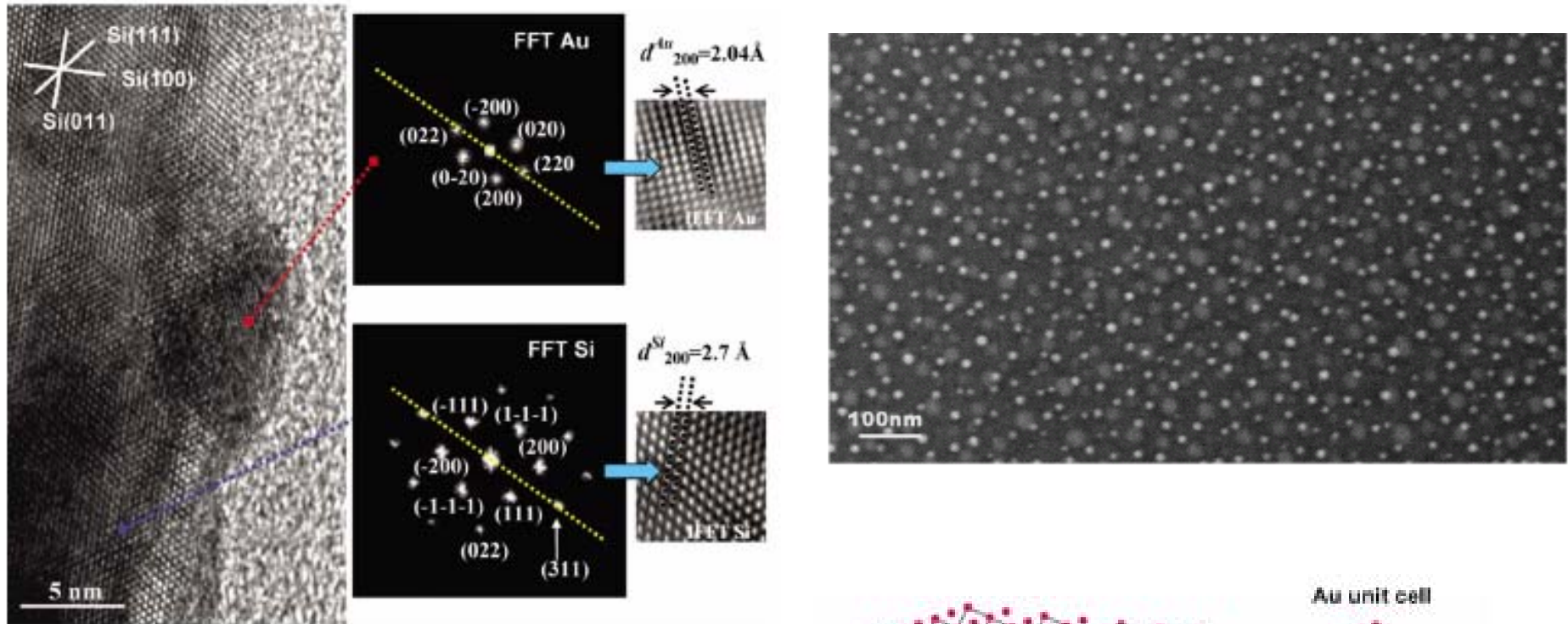


**Реакторы:** моделирование неоднородности пленки по толщине при вертикальной подаче реагента (сверху) к подложке



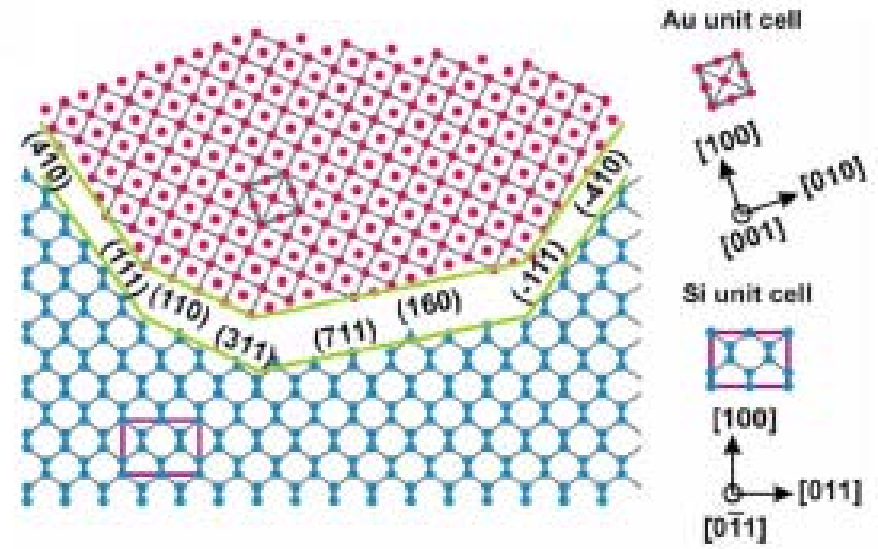
J. Crystal Growth  
310 (2008) 270

# Несоответствие кристаллических решеток – но эпитаксия есть

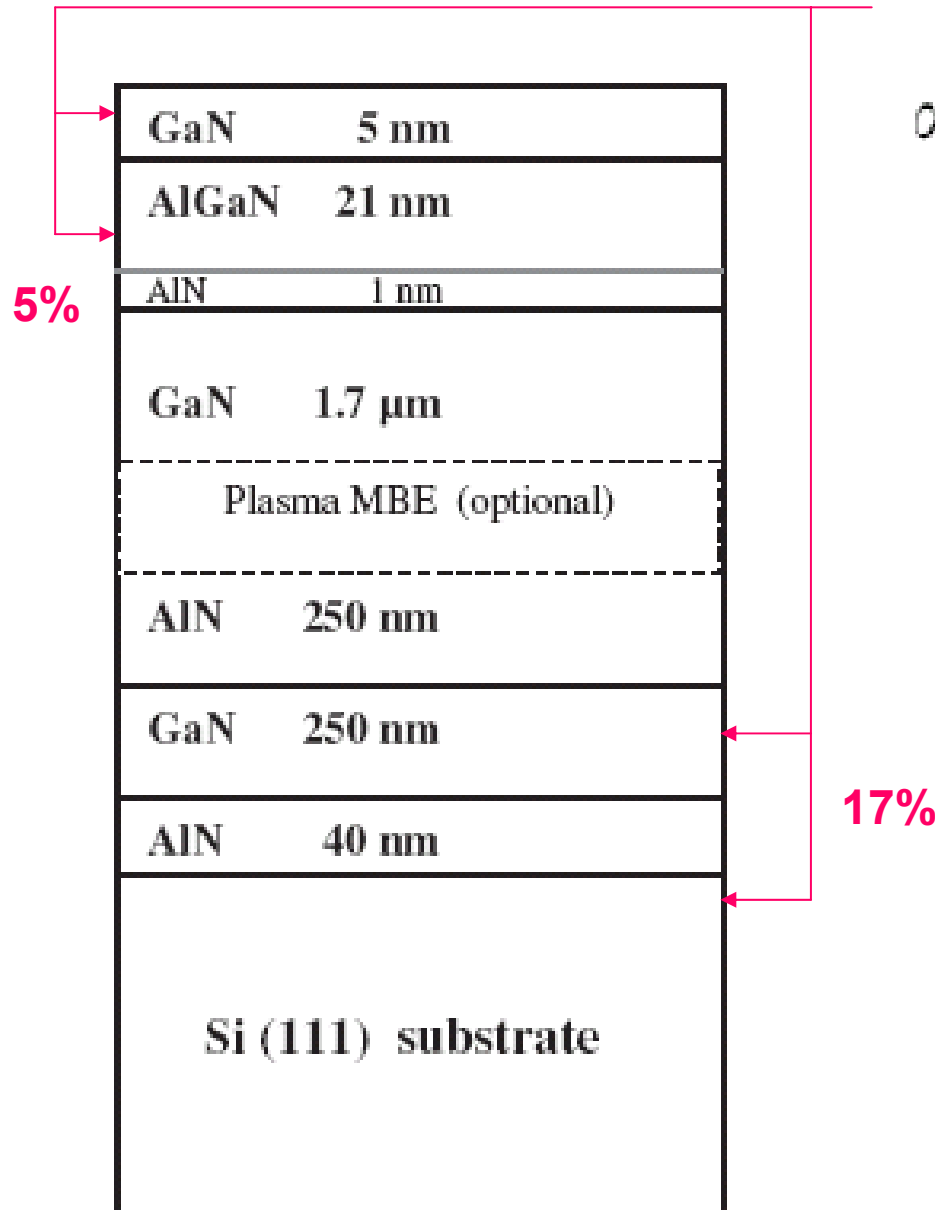


Эпитаксиальные островки золота на кремнии – параметры решетки отличаются на 25%!

Phys. Rev. B 78 (2008) 035305

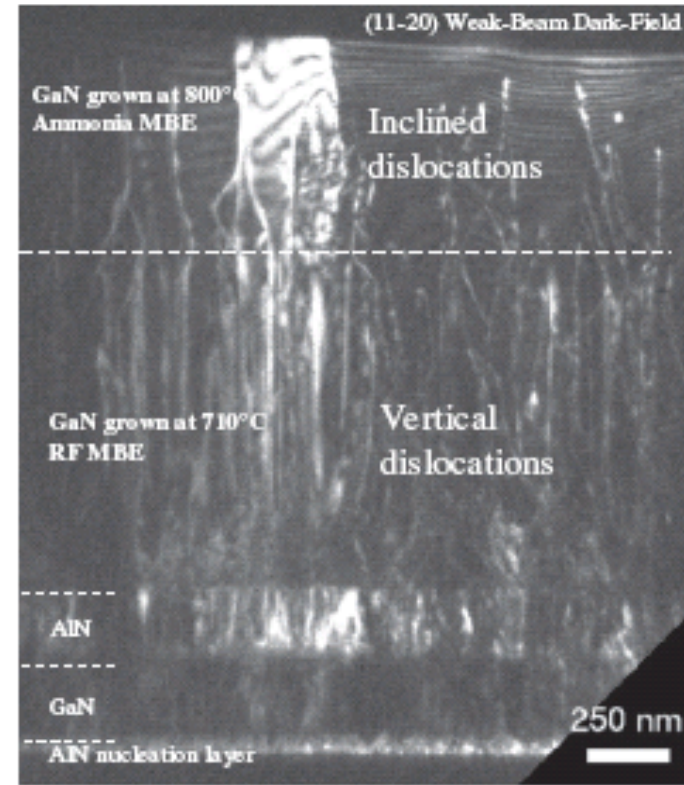


**Буферные слои:** предотвращение растрескивания при существенном несоответствии параметров решетки и коэффициентов теплового расширения



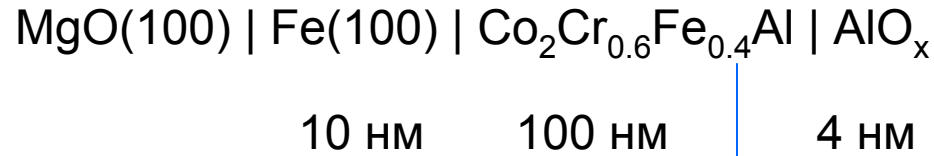
$$\alpha_{\text{GaN}} - \alpha_{\text{Si}(111)} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

800 C → 20 C: напряжения 0.23%



J. Crystal Growth 311 (2009) 2002

## Текстурированные буферные слои: «согласование» оксида и металла



(Heusler alloys – полуметаллические ферромагнетики для спинтроники)

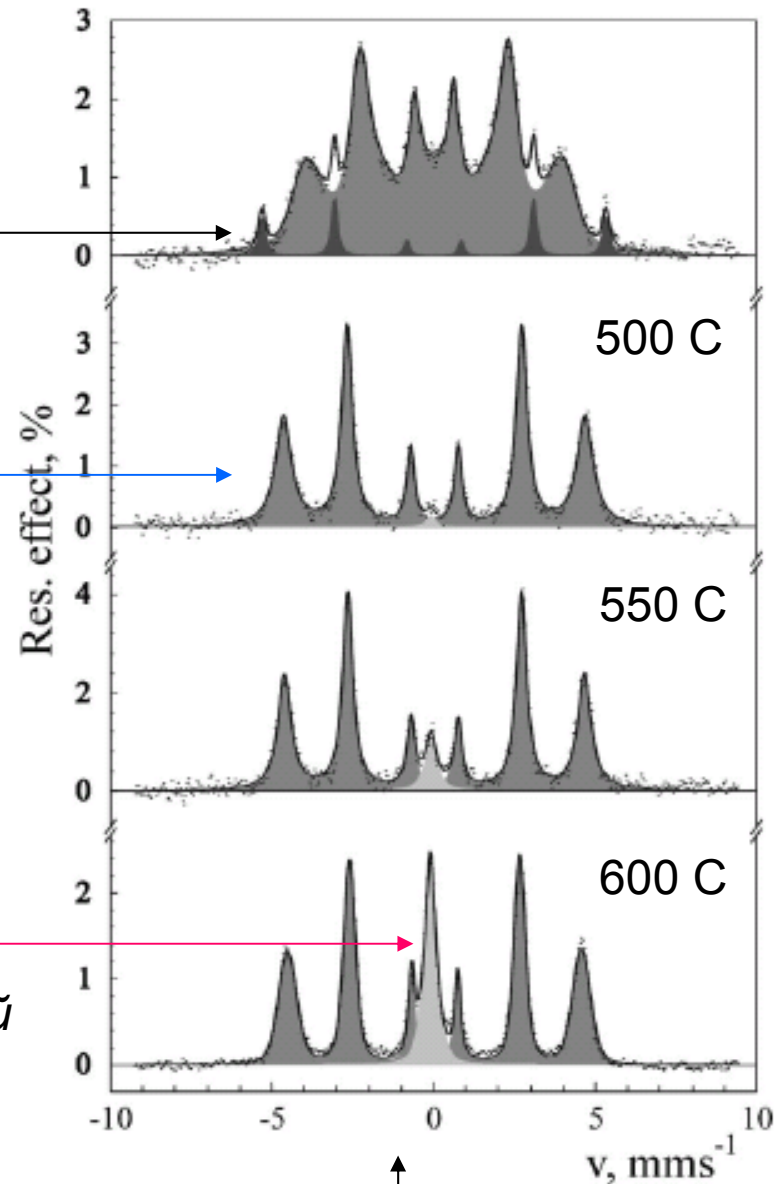
### Отжиг – дополнительный инструмент

Переход Fe в позиции Co при отжиге

*<sup>57</sup>Fe спектроскопия Мёсбауэра – селективный контроль состояния атомов железа*

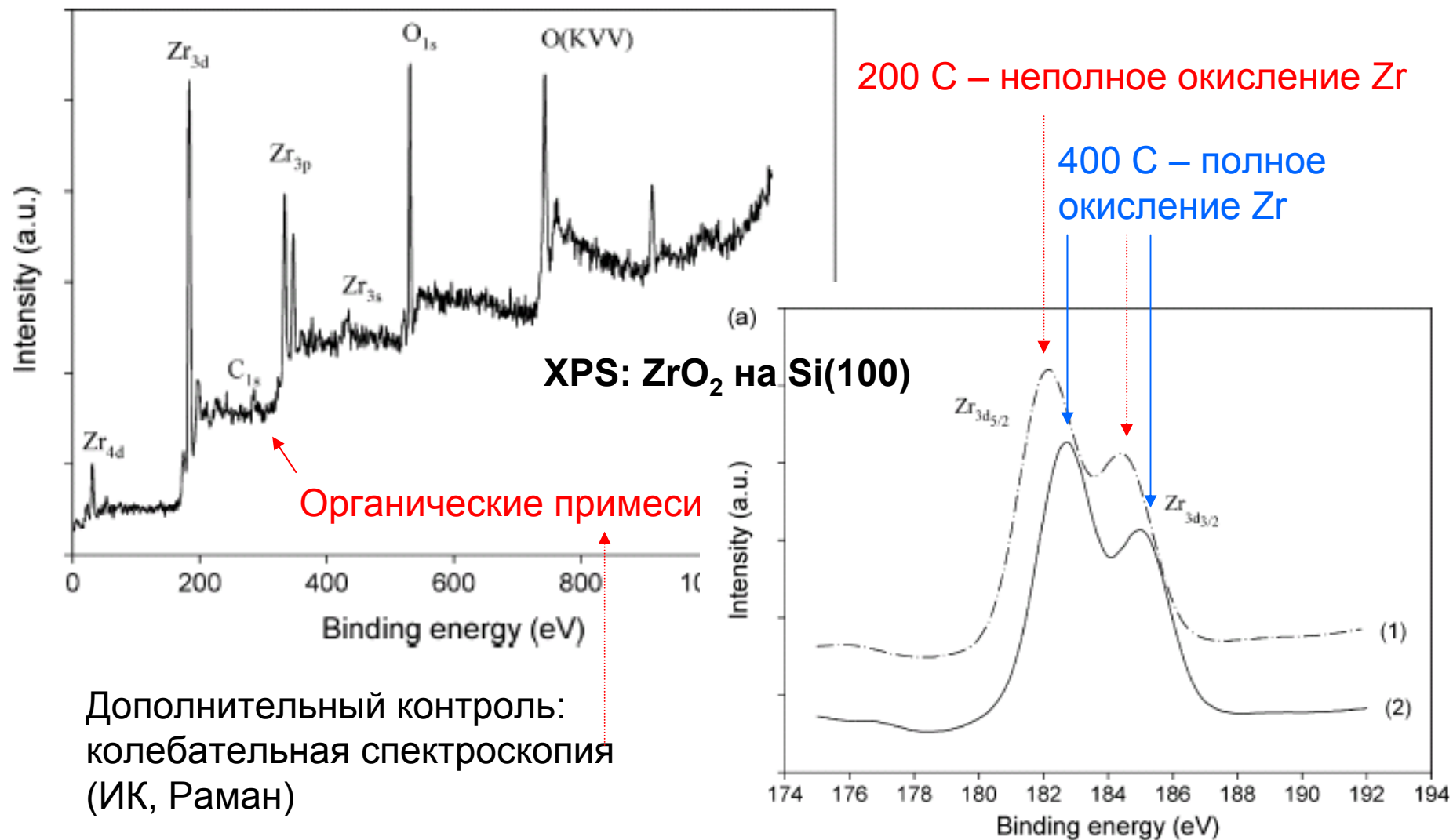
### Слои на гибких металлических подложках

Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrate (RABiTS) – сплавы Ni, подвергнутые многократной прокатке

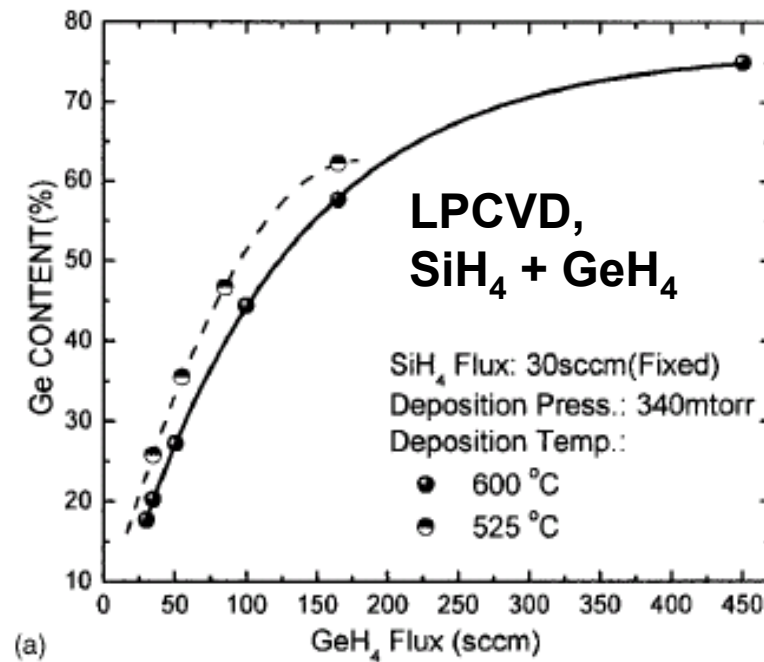
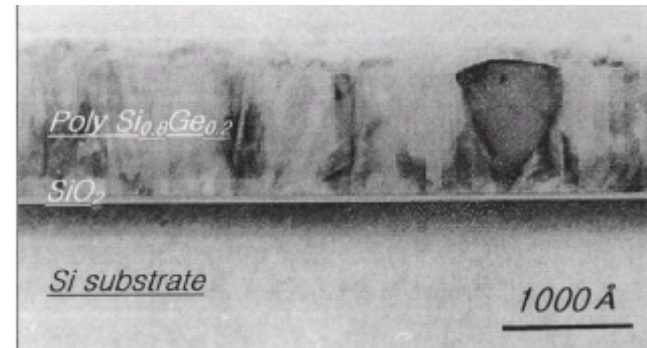
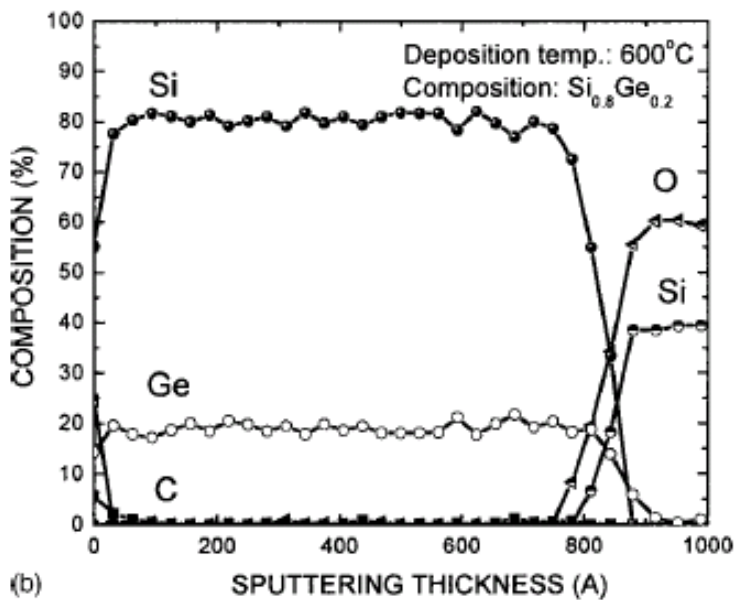
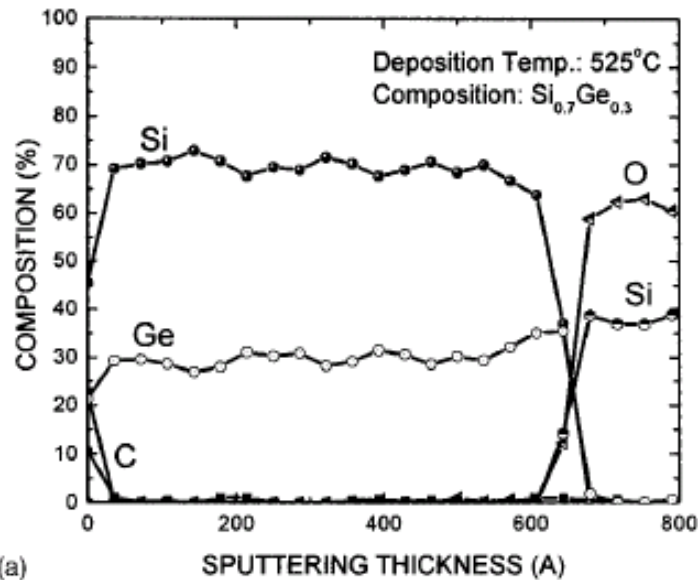


Appl. Phys. Lett.  
92 (2008) 262501

**Контроль элементного состава и степени окисления.  
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS = РФЭС)  
и (или) УФ-электронная (UPS = УФЭС)**



Контроль элементного состава, в том числе по глубине.  
Оже-электронная (Auger) спектроскопия.





Контроль степени превращения.  
Колебательная спектроскопия.

