

## ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУР

Чернышов Н.Н., Панченко А.Ю., Сергеев П.Ю., Пятайкина М.И., Лупиков В.С.\*

Харьковский национальный университет радиоэлектроники

61166, Харьков, пр.Ленина 14, тел.:(057)7021362

E-mail: chemyshov@kture.kharkov.ua

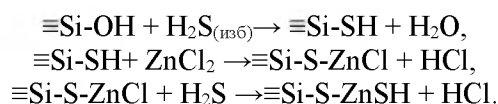
\*Харьковский технический университет “Харьковский политехнический университет”

The method of chemical assemblage and its version – is a method molecular layering and epitaxially - have grown out of search of essentially new methods of synthesis of ultrathin layers. They are based on formation of superficial chemical compounds components a chemisorbtion from a gas phase and are new so-called is cyclic-discrete processes. Thanks to possibility to realize practically monolayer chemisorbtion components formation of crystal structures occurs on layering to the mechanism, that is without formation of three-dimensional germs. It allows to receive continuous films at thickness in some monolayers of substance (less than 1nm). Given method may be used basically for synthesis nanostructures binary connections.

### Введение

В методе молекулярного наслаивания (МН) предусмотрено наличие на поверхности матрицы определенных функциональных групп, которые способны реагировать с низкомолекулярным реагентом с образованием устойчивого соединения [1;2]. Последнее также должно обладать активными группами, способными к дальнейшим взаимодействиям. Таким образом, благодаря серии последовательных химических реакций осуществляется наращивание слоев структурных единиц заданного состава. Основная особенность метода химической сборки (ХС) заключается в том, что процесс формирования слоя контролируется не термодинамикой фазовых переходов, а термодинамикой макрореагентов химических реакций и проведение реакций в неравновесных условиях приводит к устойчивости синтезируемой структуры. Неравновесность процесса легко достигается значительным избытком реагента и быстротой удаления газообразных продуктов реакции. Данный метод позволяет синтезировать нано- и микроструктуры на поверхности твердых веществ путем многократного чередования химических реакций по заданной программе. Толщина образующегося слоя определяется не временем синтеза или интенсивностью потока вещества, а количеством повторяющихся реакционных циклов. Благодаря малой энергии активации поверхностных реакций ХС обычно проводят при достаточно низких температурах (25-400°C), что значительно снижает влияние диффузионных процессов и позволяет получать многослойные структуры с резкими границами. Для предотвращения физической конденсации исходных реагентов А и В температура подложки  $T_s$  должна удовлетворять соотношению  $T_A, T_B < T_s < T_{AB}$ , в котором  $T_A, T_B, T_{AB}$  - критические температуры конденсации компонентов А, В и соединения АВ соответственно. Как уже отмечалось, для осуществления процесса ХС по методу МН необходимо активировать поверхность функциональными группами, компоненты которых являются составляющими синтезируемого слоя. Так, группировки -ОН используются для получения оксидных слоев, -SH-сульфидных, -NH-нитридных и т.д. Они получаютсЯ обработкой поверхности соответствующими реагентами - парами  $H_2O, H_2S, NH_3$ . Полупроводниковые матрицы соединений  $A^{III}B^V$  предварительно обрабатывают парами галогенводорода, что позволяет удалить оксидный слой и активировать поверхность галогенидными группировками. Процесс МН проводят либо в проточном реакторе при атмосферном давлении, либо в системе с пониженным давлением.

### 1 Синтез сульфида цинка на гидроксированном кремнии при 200°C



Дальнейшее чередование реакций (б) и (в) с промежуточным удалением избытка реагентов приводит к росту цинсульфидного слоя. На рис.1, а показано схематическое изображение этого процесса, протекающего на поверхности подложки.

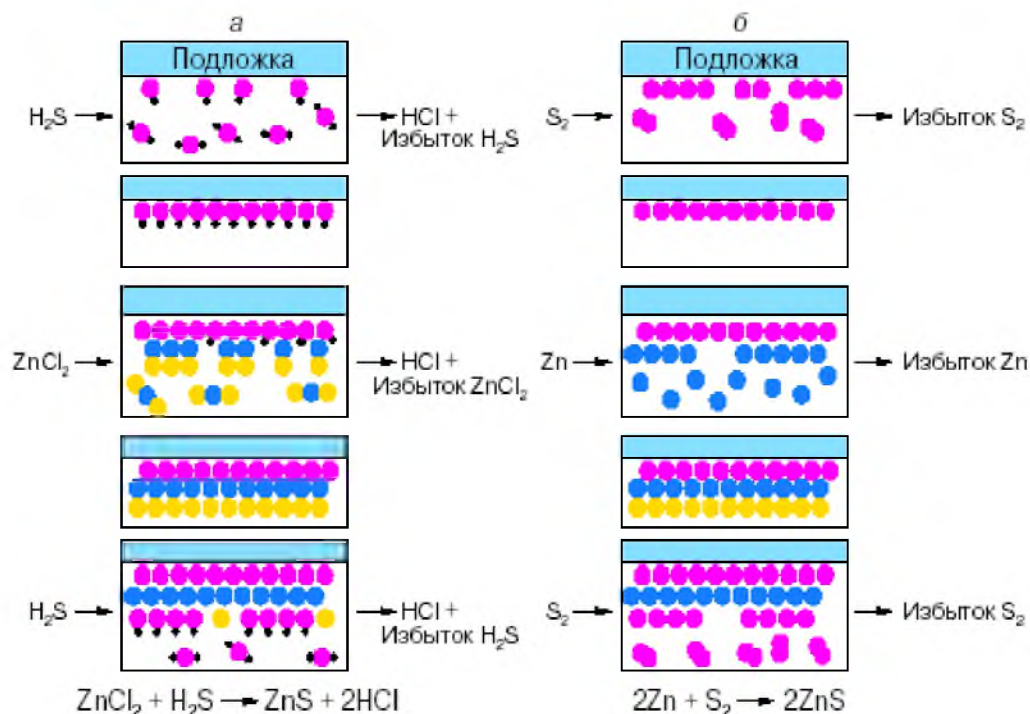
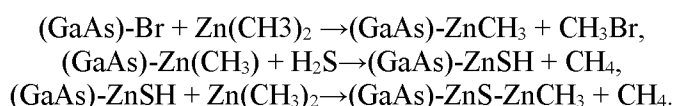


Рисунок 1 - Изображение процесса химической сборки по методу молекулярного наслаивания (а) и атомно-слоевой эпитаксии (б)

## 2 Синтез сульфида цинка на бромированной поверхности арсенида галлия с использованием диметилцинка



В этом случае рост слоя сульфида цинка осуществляется уже при комнатной температуре чередованием реакций (б) и (в). Аналогично (2) могут быть получены пленочные структуры GaAs попеременной обработкой поверхности твердотельной матрицы парами  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{AsH}_3$ . Следует отметить, что возможности химической сборки по методу молекулярного наслаивания за счет поверхностных реакций конденсации ограничены достаточно узким кругом веществ и низкой скоростью процесса, так как лимитирующей стадией является стадия удаления продуктов реакции после каждого акта обработки.

Дальнейшим развитием этого метода явился метод атомно-слоевой эпитаксии, в котором ХС осуществляют за счет реакций присоединения на координационно ненасыщенных атомах поверхности. В этом случае синтез пленок осуществляют послойной хемосорбцией компонентов соединения из атомно-молекулярных пучков. Процесс проводят в вакууме, причем для синтеза слоев соединения АВ подложка попеременно экспонируется в молекулярных потоках компонентов А и В при испарении соответствующих элементов. Аппаратурное оформление атомно-слоевой эпитаксии (АСЭ) - упрощенный вариант молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), так как не требуется сверхвысокого вакуума. Цикличность процесса обеспечивается поочередным открытием заслонок испарительных ячеек. Толщина слоя, как и при МН, определяется только количеством циклов обработки подложки потоками компонентов и может задаваться и контролироваться с предельной точностью - до размеров одного монослоя вещества в

направлении роста. Образование соединения АВ и рост пленки происходят за счет реакции между компонентами А и В в адсорбированном слое, поэтому важно, чтобы их адсорбция была мономолекулярной. Эти условия определяются температурой подложки и соответствуют так называемому окну АСЭ, где скорость роста соответствует одному монослою за цикл (участок АВ). На рисунке 2 показаны условия роста слоев в АСЭ-процессе. L1 - область полимолекулярной сорбции реагентов (температура недостаточна для десорбции физически адсорбированных компонентов); L2 - температура недостаточна для активирования поверхностной реакции хемосорбции компонентов; Н1 - нежелательное разложение исходного компонента и конденсация продуктов на образовавшемся монослое; Н2 - преобладание десорбции компонентов и продуктов реакции. Термоактивацию хемосорбции можно заменить или дополнить другим видом, например фотоактивацией, и тем самым существенно расширить область монослойного роста. Легирование слоев, как и в предыдущих случаях, осуществляют добавлением примеси в газовую фазу [4].

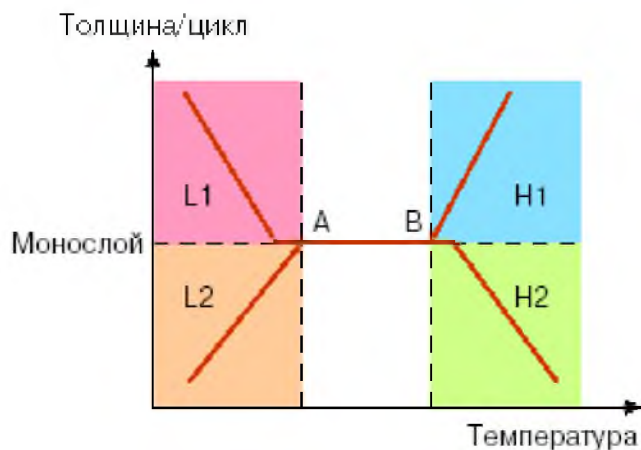


Рисунок 2 - Условия роста слоев в АСЭ-процессе

Следует отметить, что химическая сборка во всех ее видах - достаточно низкотемпературный процесс, что позволяет синтезировать наноструктуры с резкими границами по составу и легированию. Смена реагента на любой стадии процесса в любой последовательности дает возможность без особых усилий получать многослойные композиционные наноструктуры с контролем толщины до одного монослоя вещества. Недостатками ХС в настоящее время являются ограниченный круг реакционно-способных легколетучих реагентов и сложность создания достаточно однородно активированной поверхности для реализации монослойного механизма роста структур.

### 3 Использование свойств нанороструктур

Рассмотрим несколько примеров, служащих иллюстрацией того, как использование уникальных свойств наноструктур позволило создать новые типы приборов, работа которых основана на новых физических эффектах. Характеристики этих приборов намного превосходят возможности аналогов на обычных полупроводниковых структурах. Это гетеролазеры для систем оптической связи на двойной гетероструктуре с двойными барьерами на  $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ , работающие в диапазоне 0,70-0,88 и 1,78 мкм на гетероструктуре  $\text{GaSb-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ , лазеры на сверхрешетке с квантовыми ямами  $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ . В последнем случае сверхрешетка должна иметь не менее десяти периодов с толщиной слоев 10-15 нм. Инжекционные лазеры на сверхрешетках с квантовыми ямами имеют КПД до 60%, обладают низким пороговым током и узкой диаграммой направленности. Для этих же целей перспективна сверхрешетка с более сложным составом  $\text{GaAs-(Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ . В 1982 году был создан первый лавинный фотодиод на сверхрешетке  $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  ( $x = 0,55$ ), обладающий эффектом фотоумножителя, а позднее и полевой транзистор с модулированным легированием, который имел время переключения всего несколько пикосекунд. Это открывает реальные возможности его использования в сверхбыстродействующих высокочастотных интегральных схемах. Более подробную информацию по вопросу использования сверхрешеток можно получить из [1-3]. Недавно благодаря уникальным возможностям нанотехнологии был создан микрополостный лазер. Излучающие элементы этого крохотного устройства - молекулы флуоресцентного вещества заключены в микроскопическую

полость в специально выращенном кристалле - цеолите на основе фосфата алюминия. Особая форма полости (поры), обеспечивающая полное внутреннее отражение света, позволяет сфокусировать и направить испускаемый молекулами свет. Новая технология создания микроскопических лазеров может оказаться настолько эффективной, что именно на их основе будут созданы миниатюрные устройства для CD-плееров и компьютеров будущего.

### **Вывод**

Традиционные области применения поверхностных наноструктур, в которых использование химической сборки для модифицирования поверхности и выращивания поверхностных структур заданного состава и строения позволило существенно улучшить их свойства и получить новые высокоселективные сорбенты, негорючие полимерные материалы. Химическая сборка является одним из основных методов бурно развивающейся нанотехнологии, в частности химической нанотехнологии.

### **Литература**

- 1 Квливидзе В.И., Киселев В.Ф., Ушакова Л.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. С. 1088-1092.
- 2 Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир, 1989.
- 3 Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры: Пер. с англ. / Под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. М.: Мир, 1989. 582 с.
- 4 Малыгин А.А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания //Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 7. С.58-64.