

*А.В. Юхневич*

### **ПОВЕРХНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ КАК НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СРЕДА**

Основное направление работы лаборатории физико-химии поверхности (ЛФХП) — изучение атомно-молекулярной структуры поверхности монокристаллов, а также исследование физических и химических процессов, определяющих особенности формирования поверхностных структур. Основные объекты исследования — поверхности совершенных монокристаллов кремния, а также процессы адсорбции, десорбции и растворения в различных средах (вакуум, газы, низкотемпературная плазма, жидкости), приводящие к формированию микро- и нанорельефа данных поверхностей. Одним из ориентиров в этих исследованиях является решение некоторых принципиальных задач нанотехнологии — новой области науки и техники, в которой изучаются проблемы создания предельно миниатюрных приборов и устройств с деталями нанометровых (атомных) размеров. С достижениями нанотехнологии связываются перспективы развития многих областей техники (от машиностроения до генной инженерии). Ожидается, что успешное решение нанотехнологических проблем приведет, в первую очередь, к прогрессу наноэлектроники, в особенности в части приложений к вычислительной и информационной технике. Уменьшение размеров отдельных электронных элементов (усилительных, логических, запоминающих и др.) от современных величин порядка микрометра до размеров порядка нанометра повысит вычислительную мощность компьютеров и других средств обработки информации во много тысяч раз при существенном уменьшении их объема и энергопотребления. Однако освоение нанометрового диапазона размеров электронных приборов ведет к качественному изменению физических принципов их функционирования и требует разработки принципиально новых технологий их изготовления. В настоящее время эти принципы и технологии еще находятся в стадии исследования. Во многих лабораториях развитых стран интенсивно изучаются различные вариан-

ты устройства таких приборов и способов их формирования. Но пока нет общепринятого мнения о наиболее перспективной “конструкции” (атомной структуре) нанометровых дискретных приборов для вычислительной техники будущего и о приемлемых для практики технологиях их изготовления.

В нашей концепции разработки рациональной технологии изготовления отдельных электронных наноприборов и их упорядоченных комплексов в будущих сложных устройствах информационной нанoeлектроники важное место занимает предложение использовать в качестве базовой нанотехнологической среды поверхность совершенных монокристаллов. По-нашему мнению, отнюдь не общепринятому, поверхность именно монокристаллов является наиболее перспективной исходной двумерной средой, которая позволяет обеспечить предельную (атомную) точность как при формировании на ней отдельных наноприборов, так и при их сборке в упорядоченные множества в функциональных узлах сложных устройств. Это обусловлено принципиальной возможностью реализовать естественную двумерную пространственную периодичность атомной структуры поверхности кристалла. Ориентирующее влияние этой периодичности будет определять точность атомной сборки наноприборов на такой поверхности. По существу, базовая нанотехнологическая поверхность (БНП) рассматриваемого типа — это поверхность монокристалла, точно кристаллографически ориентированная на макроплощади (порядка  $1 \text{ м}^2$  и более). Можно утверждать, что формирование таких поверхностей будет одним из ключевых этапов в перспективных технологиях создания многоэлементных наноприборов (например, сетевых процессоров, запоминающих устройств) с предельно высоким уровнем интеграции.

В ЛФХП изучается возможность формирования БНП на основе совершенных монокристаллов кремния. Анализ показал, что по совокупности физико-химических свойств кристаллы именно данного вещества являются весьма перспективным материалом для решения многих технологических и функциональных проблем информационной нанoeлектроники. В частности, энергия связи атомов в кристаллах кремния достаточно велика (около  $500 \text{ кДж/моль}$ ), что обеспечивает потенциальную стабильность структуры малоатомных нанобъектов в приповерхностной области кристалла, достаточную для надежной эксплуатации приборов в течение сотен лет при комнатной температуре. Ковалентный характер химических связей между атомами обуславливает локальную анизотропию физических и химических свойств, что способствует пространственной самоорганизации атомов при формировании наноструктур. Основные новые экспериментальные результаты получены при изучении способов формирования совершенных БНП при низкотемпературном трав-

лении кристаллов кремния в щелочных растворах. Анализ опубликованных работ и результаты собственных опытов по обработке поверхности монокристаллов кремния в химически активных газах, жидкостях и в низкотемпературной плазме показал, что для получения бездефектных “атомногладких” поверхностей жидкостное растворение является одним из наиболее перспективных технологических процессов. В этом процессе возможна реализация предельно низкотемпературных неравновесных условий удаления атомов с поверхности, для которых характерна высокая кристаллографическая селективность. Только в этих условиях возможно “самоформирование” кристаллографически точно ориентированной поверхности за счет первоочередного растворения дефектных (разориентированных и примесных) элементов исходного микро- и нанорельефа. Альтернативный процесс низкотемпературной эпитаксии, вероятно, будет иметь меньшее значение в решении проблемы получения БНП.

Мы изучали травление совершенных монокристаллов кремния в щелочных растворах, преимущественно — в водных растворах гидроксидов щелочных металлов, для которых характерна высокая кристаллографическая селективность в данном процессе. В настоящее время этот процесс изучен недостаточно, несмотря на его довольно широкое применение в технологии микроэлектроники с эмпирически подобранными режимами для различных этапов производства современных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Существующие кинематические и молекулярные теории растворения монокристаллов недостаточно адекватно описывают этот процесс (см., например, обзор [1], после опубликования которого о получении важных новых результатов не сообщалось). Результаты последних экспериментальных исследований растворения монокристаллов кремния в щелочных растворах противоречивы. В частности, в работах [2–5] в близких к идентичным экспериментальных условиях растворения в рельефе травленной поверхности кристаллов наблюдалось самоформирование микроплоскостей с различной кристаллографической ориентацией.

В наших опытах с помощью оптической, электронной и зондовой микроскопии изучались особенности формирования нанорельефа поверхностей высокосовершенных монокристаллов кремния в зависимости от кристаллографической ориентации исходной поверхности, от состава и температуры раствора, от формы маски на исследуемой поверхности. Для проведения этих всесторонних экспериментальных исследований была разработана и освоена технология изготовления исходных образцов монокристаллического кремния в виде сфер с любыми значениями диаметров из диапазона 0,1–10 мм и в виде пластин размером 1–100 мм<sup>2</sup> с любой кристаллографической ориентацией плоских поверхностей. Освоена

лабораторная технология синтеза на поверхности образцов защитных слоев оксида и нитрида кремния, а также микрофотолитографическая методика формирования на основе этих слоев защитных масок специальной формы. Были разработаны оригинальные рисунки тестовых масок, позволяющие в одном опыте выявить различные особенности самоформирования рельефа поверхности кристалла при растворении. Например, изучалось влияние кристаллографической ориентации прямолинейного края маски и величины угла стыковки двух прямолинейных краев на тип макро-, микро- и наноплоскостей кристалла, самоформируемых вблизи этих краев при растворении. Рисунки масок содержали также элементы круглой формы, выпуклые и вогнутые с различными радиусами кривизны из диапазона 1 мкм–1дм. В каждом из опытов исходный образец погружался в раствор, имеющий заданную концентрацию и температуру на фиксированное время (10–1000 мин). После растворения поверхность образца анализировалась микроскопически. Для определения кристаллографической ориентации элементов рельефа (плоскостей, ребер), самоформируемых в процессе растворения, оптический интерференционный и растровый электронный микроскопы были оснащены оригинальными трехосными гониометрами, сконструированными и изготовленными в ЛФХП. Основным новым результатом этих исследований является обнаружение и частичное изучение зависимости кристаллографической ориентации самоформируемых в процессе растворения макро-, микро- и наноплоскостей на поверхности кристалла от граничных условий – кристаллографической ориентации плоскостей и ребер, граничащих с рассматриваемой. Например, вблизи линейной границы полуплоскости маски с ее ориентацией в довольно большом угловом интервале (до  $\pm 15$  град. от направления (110) на поверхности (001) кремния) при травлении в водном растворе КОН формируются вертикальные гладкие плоскости типа (hk0) с любым отношением h/k из интервала 1–1,5, зависящим от ориентации края маски. Причем при травлении наблюдается строго параллельное смещение этих плоскостей на десятки микрометров с соответствующим увеличением их площади за счет растворения базовой поверхности. Отмеченная важная зависимость не учитывается в современных кинематических теориях растворения монокристаллов. В ходе исследования выделены режимы растворения, приводящие к формированию поверхностей с различным нанорельефом: от гладкого до неупорядоченного с различной глубиной и формой неоднородностей рельефа. В частности, определены перспективные области экспериментальных условий, в которых возможно формирование атомносовершенных БНП типа (111), (001) и некоторых других кристаллографических ориентаций. К полезным практическим результатам, полученным в ходе данной работы, можно отнести

отработку методики формирования тонких монокристаллических мембран субмикрометровой толщины и монокристаллических микропирамид различной формы с острой вершиной. Эти достижения будут использованы при изготовлении различных изделий нанoeлектроники, наномеханики, микрооптики и микроаналитики. В настоящее время на базе этих исследований разработана технология изготовления датчиков сигналов для сканирующих туннельных и атомно-силовых зондовых микроскопов.

В ЛФХП выполнен также цикл экспериментальных исследований адсорбции на поверхности монокристаллов кремния атомов щелочных металлов (лития, натрия, калия, цезия) в высоком вакууме. Изучались локальные изменения некоторых электрофизических характеристик поверхности, в частности поляризации, работы выхода электронов в местах посадки одиночных атомов металла. Показано, что малоатомные поверхностные кластеры, сформированные на основе одиночных атомов калия и цезия на поверхности кристалла с нанометровым слоем оксида кремния, можно рассматривать как прототипы "одноатомных" ячеек запоминающих устройств с одним или несколькими устойчивыми состояниями с постоянной или перезаписываемой информацией. Такая запоминающая ячейка может занимать на нанотехнологической поверхности площадь порядка  $1 \text{ нм}^2$ , что позволяет, в принципе, создавать запоминающие устройства с плотностью размещения информации порядка 100 терабит на  $1 \text{ см}^2$ . Конструкции и технологии изготовления таких устройств разрабатываются. О некоторых отмеченных здесь нанотехнологических достижениях ЛФХП уже сообщалось [6–10].

Коллектив лаборатории физико-химии поверхности намерен развивать исследования в области кремниевой нанотехнологии. В частности, в настоящее время совершенствуется аппаратное и программное обеспечение лабораторного сканирующего туннельного микроскопа с целью освоения новых режимов измерения, позволяющих получить дополнительную информацию о структурных и электронных свойствах нанообъектов за счет увеличения пространственного и энергетического разрешения. Планируется проведение экспериментов при низких (до гелиевых) температурах образцов. Разрабатываются компьютерные квантотеоретические модели малоатомных поверхностных кластеров и статистические модели процессов формирования этих объектов. Сравнение результатов натуральных и компьютерных экспериментов позволит уточнить детали процессов, определяющих функционирование и технологию изготовления предельно миниатюрных приборов различного назначения.

### **Литература**

1. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / Пер. с англ. М., 1990. 492с.
2. Zavracky P.M., Earles T., Pokrovskiy N.L., Green J.A., Burns B.E. // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, № 11. P. 3182.
3. Hubbard T.J., Antonsson E.K. // J. Microelectromechanical Systems 1994. Vol. 3, № 1. P. 19.
4. Zielke D., Fruhauf J. // Sensors and Actuators: A. 1995. Vol. 48. P. 151.
5. Liu J.-H., Betzner T.M., Henderson H.T. // J. Micromech. Microeng. 1995. Vol. 5, № 1. P. 18.
6. Yuhnevich A.V., Demesh I.Yu., Kuznetsov V.L., Shuvajev L.E. // Second International Conference on Nanometer Scale Science and Technology (NANO II), Abstracts. Moscow, 1993. P. 58.
7. Yuhnevich A.V., Demesh I.Yu., Kuznetsov V.L., Shuvajev L.E. // Herald of Russian Acad. Tech. Sci. 1994. Vol. 1, № 7. P. 843.
8. Yuhnevich A.V., Shuvajev L.E., Novik A.F. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Extended notes of the reports to International Conference Nanomeeting-95. Minsk, 1995. P. 205.
9. Юхневич А.В., Новик А.Ф., Демеш И.Ю. // Авторефераты докладов на 1-й Международной конференции: Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. СПб, 1996. С. 571.
10. Yuhnevich A.V., Novik A.F., Demesh I.Yu. // Review and Short Notes to International Conference NANOMEETING-97. Minsk, 1997. P. 253.