

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского
отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Кожухов Антон Сергеевич

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЗОНДОМ
АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Щеглов Д.В.

Новосибирск — 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	- 3 -
ГЛАВА 1 МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЗОНДОМ АТОМНО- СИЛОВОГО МИКРОСКОПА	- 13 -
1.1-- Атомно-силовая микроскопия	- 13 -
1.1.1 «Полуконтактный» режим сканирования.....	- 15 -
1.1.2 «Контактный» режим сканирования.....	- 15 -
1.2-- Локальное анодное окисление зондом АСМ и его особенности	- 16 -
1.2.1 Классические модели анодного окисления.....	- 16 -
1.2.2 Механизмы локального анодного окисления зондом АСМ	- 19 -
1.2.3 Исследование начальных стадий локального анодного окисления поверхности кремния под зондом АСМ	- 23 -
1.3-- Формирование металлических наноструктур с помощью зондов АСМ и СТМ	- 33 -
1.3.1 Перенос жидкого металла с нагретого зонда АСМ - "dip-pen" нанолитография	- 33 -
1.3.2 Полевое испарение золота с зондов СТМ и АСМ	- 36 -
1.4-- Измерение и изменение электронных свойств поверхности зондом АСМ.....	- 46 -
1.4.1 Кельвин-мода.....	- 48 -
1.4.2 Классический метод Кельвина	- 48 -
1.4.3 Поверхностный потенциал.....	- 49 -
1.5-- Выводы к Главе 1 и постановка задач исследования	- 51 -
ГЛАВА 2 ЛОКАЛЬНОЕ АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УЛЬТРА-ШИРОКОЙ АТОМНО-ГЛАДКОЙ ТЕРРАСЫ Si(111) ЗОНДОМ АСМ.....	- 53 -
2.1-- Приготовление ультра-широкой атомно-гладкой террасы Si(111) -	53 -
2.2-- Полевая зависимость локального анодного окисления атомно-гладкой террасы Si(111)	- 56 -
2.3-- Выводы к Главе 2	- 60 -

ГЛАВА 3 СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ SI(111) ПРИ ПОЛЕВОМ ИСПАРЕНИИ ИНДИЯ С ЗОНДА.....	- 61 -
3.1-- Термическое напыление индия на зонд АСМ.....	- 61 -
3.2-- Полевое испарение индия с зонда АСМ.....	- 63 -
3.3-- Удельное сопротивление индиевых наноструктур	- 67 -
3.4-- Элементный анализ и структура индиевых наноструктур по данным энергодисперсионной рентгеновской и рамановской спектроскопии ...	- 72 -
3.5-- Выводы к Главе 3	- 76 -
ГЛАВА 4 ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА МЕТОДОМ КЕЛЬВИНОВСКОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ.....	- 78 -
4.1-- Изменение поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом.....	- 78 -
4.2-- Выводы к Главе 4	- 85 -
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	- 86 -
Благодарности.....	- 89 -
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	- 90 -

ВВЕДЕНИЕ

Развитие полупроводниковых нанотехнологий неразрывно связано с совершенствованием поверхностно чувствительных методов, позволяющих диагностировать и модифицировать структуру и электронные свойства поверхности полупроводникового кристалла (далее, поверхности) при создании приборов. Уже с начала 90-х годов стали развиваться литографические методы модификации поверхности, в первую очередь окисления/травления, основанные на использовании воздействия остро «заточенного» зонда сканирующего туннельного или атомно-силового микроскопа (СТМ и АСМ) [1]. Локальное окисление зондом АСМ и последующее растворение оксида позволяют создавать рисунок на поверхности, то есть осуществлять литографический процесс наряду с

возможностью контроля профиля создаваемой структуры. В силу очень малого радиуса кривизны острия зонда, зондовая литография может достигать атомарных пределов разрешения, так что этому методу уделяется особое внимание в разработках единичных функциональных наноструктур, например, баллистического интерферометра [2]. Однако формирование упорядоченных массивов таких структур зондовыми методами является значительно более сложной и пока что не решенной задачей, требующей понимания механизмов всех базовых процессов, лежащих в основе их изготовления.

Процесс формирования функциональных структур нанометрового размера с использованием зондовой микроскопии включает в себя создание как диэлектрических, так и проводящих областей на поверхности, а также диагностику и изменение локальных электронных свойств поверхности без изменения ее морфологии (рельефа). Метод локального анодного окисления (ЛАО) зондом АСМ является одним из самых простых способов создания диэлектрических областей на поверхности полупроводника. Как и в классическом представлении, в основе механизма ЛАО лежит электрическое поле, инициирующее дрейф ионов-реагентов в зону реакции через электролит, в атмосферных условиях в АСМ – через слой адсорбированной воды на поверхности [3]. Существенным отличием ЛАО от классического плоскопараллельного анодного окисления является экстремальная величина этого поля: если на зонд с радиусом острия около 5-10 нм, находящийся на расстоянии в несколько нанометров от окисляемой поверхности, приложить потенциал в 5-10 В, то между зондом и поверхностью возникает электрическое поле напряженностью около 10^7 В/см, приводящее к диссоциации молекул воды в области между зондом и поверхностью на H^+ и OH^- ионы [3] и инициации дрейфа ионов OH^- к поверхности. Кроме того, из-за близости зонда к поверхности, его сила взаимодействия с поверхностью и, соответственно, процесс ЛАО должны зависеть от ее шероховатости. Однако детально особенности ЛАО,

связанные с влиянием шероховатости поверхности на начальные стадии окисления, не исследовались.

Для понимания механизмов окисления на микроскопическом уровне и эффективного применения метода ЛАО для наноструктурирования необходимо обеспечение точных измерений параметров зон окисления.

Формирование областей ЛАО с заданными толщиной, шириной и длиной осуществляется при определенных внешних условиях (температура и влажность атмосферы) и параметрах АСМ (прикладываемый на зонд потенциал, продолжительность приложения потенциала, расстояние между зондом и поверхностью во время окисления), лежащих в интервалах значений, зависящих, как правило, от влажности, радиуса кривизны зонда, шероховатости окисляемой поверхности и нанесенного на зонд металлического покрытия. Определение интервалов значений для параметров АСМ является первостепенной задачей для контролируемого ЛАО. Однако, в большинстве работ, направленных на исследование процессов ЛАО, такой параметр, как шероховатость окисляемой поверхности не рассматривается. Поэтому результаты работ могут указывать на разные модели окисления: классическая модель Вагнера (дрейф ионов) [6] или квантовая модель электронно-лимитированного транспорта по Мотту, Кабрере и Фромхольду [7,8,9]. Основное различие этих моделей заключается в различной временной зависимости увеличения толщины оксидной пленки (степенной или логарифмической [4,5]). Таким образом, в большинстве известных статей демонстрируется высокая погрешность (25-45%) измерений высоты областей локального анодного окисления, что не позволяет выявить особенности ЛАО при малых значениях толщины оксидных пленок.

Как было упомянуто выше, для создания функциональных наноструктур с помощью зондовой микроскопии необходимы проводящие каналы на поверхности полупроводников. Одним из распространенных способов их создания является метод термической «Dip-Pen»

nanolithography (DPN), в котором осаждение металла, нанесенного на зонд АСМ или СТМ, на поверхность подложки осуществляется при его нагреве до температуры плавления наносимого металла [10]. Поэтому метод пригоден для металлов с низкой температурой плавления, например, таких как индий [11]. Однако при переносе жидкого индия с зонда АСМ индий окисляется в атмосферных условиях, что приводит к катастрофическому увеличению его сопротивления до $2,5 \cdot 10^4$ Ом·см [11] по сравнению с объемным чистым индием $8,37 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. Другим способом создания проводящих наноструктур с помощью зондовых микроскопов является полево испарение металла с зонда при приложении небольшого потенциала [12,13]. Впервые этот способ был апробирован для полевого испарения золота с зонда СТМ в атмосферных условиях на проводящую поверхность Au(111) [12], а позже этот процесс был реализован для АСМ, работающего в вакууме, при испарении золота на изолирующую поверхность SiO₂ [13]. В этих экспериментах золото было выбрано по причине отсутствия его окисления в атмосферных условиях, однако данные о полево испарении других металлов с зонда АСМ или СТМ в литературе отсутствовали. Было неясно, способен ли этот метод улучшить проводимость создаваемых наноструктур по сравнению с технологией DPN.

Третьим важным аспектом при формировании функциональных наноструктур зондом АСМ является возможность локально измерять и изменять их поверхностный потенциал и связанные с ним электронные свойства поверхности без изменения ее морфологии. При этом изменение поверхностного потенциала в условиях вымораживания влаги из атмосферы достигается локально в местах «касания» зондом поверхности, характеризующихся достаточно слабыми силами взаимодействия (менее 10^{-7} Н). Это предотвращает механическую деградацию иглы и поверхности при одновременном приложении достаточно большой разности потенциалов (до нескольких десятков вольт). Регистрация распределения поверхностного потенциала осуществляется с использованием

двухпроходной методики АСМ, называемой кельвиновской сканирующей зондовой микроскопией (КСЗМ). Этот метод позволяет измерять поверхностный потенциал исследуемой структуры (десятки милливольт) через прямое измерение амплитуды осцилляций зонда, происходящих на первой моде резонансной частоты, при приложении потенциала между зондом и поверхностью, находящихся на достаточно малом расстоянии ($1 \div 10$ нм) друг от друга [14]. Однако имеющиеся в литературе сведения об использовании КСЗМ для изменения поверхностного потенциала зондом АСМ носят лишь качественный характер [15]. Поэтому для понимания возможностей этого метода и его дальнейшего использования требуется определение количественной зависимости изменения поверхностного потенциала от приложенного потенциала и его временной стабильности.

Целью данной работы являлось установление физических закономерностей и механизма локального анодного окисления зондом АСМ, разработка способа создания высокопроводящих металлических нанопроволок на поверхности полупроводников и анализ возможностей изменения поверхностного потенциала зондом АСМ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Исследовать процесс окисления зондом АСМ ультра-широких атомно-гладких террас Si(111) с предельно малой шероховатостью – 0,08 нм, в зависимости от величины отрицательного потенциала, приложенного к зонду, и толщины исходного оксида на террасе;

- Изучить возможность реализации полевого испарения индия с зонда АСМ в атмосферных условиях при приложении к зонду положительного/отрицательного потенциала для создания высокопроводящих металлических наноструктур на поверхности полупроводника;

▪ Провести анализ зависимости изменения поверхностного потенциала полупроводника (на примере гетероструктуры AlGaAs/GaAs) от приложенного потенциала на зонде АСМ с использованием режима кельвиновской сканирующей зондовой микроскопии. Исследовать возможность влияния изменения поверхностного потенциала на электрофизические свойства гетероструктуры.

Научная новизна работы:

Научная новизна отражена в следующих результатах:

1. Впервые показано, что окисление поверхности Si(111) зондом АСМ на воздухе осуществляется бислойно, когда каждый бислоем Si трансформируется в бислоем оксида толщиной $\sim 0,7$ нм. При этом рост каждого последующего бислоема оксида сопровождается увеличением приложенного к зонду отрицательного потенциала на -3 В, что соответствует величине потенциального барьера на границе Si-SiO₂ (band offset) для туннелирования электронов через оксид и подтверждает механизм Мотта для анодного окисления.

2. Показано, что полевое испарение индия с зонда АСМ в атмосферных условиях на окисленную поверхность Si(111) реализуется при приложении положительного потенциала к зонду, превышающего пороговое значение $+4$ В. Малая величина сопротивления созданных индиевых наноструктур - $(5,7 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2})$ Ом·см, в 10^6 раз меньшая по сравнению с сопротивлением аналогичных структур, созданных по технологии DPN, когда расплавленный индий окисляется на воздухе при осаждении с нагретого зонда АСМ, указывает на отсутствие нагрева зонда при полевом испарении. При отрицательном потенциале на зонде АСМ (в вакууме) полевое испарение индия не наблюдается.

3. Определено, что локальное изменение поверхностного потенциала от -70 мэВ до $+120$ мэВ для гетероструктуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом линейно зависит от электрического

потенциала, прикладываемого к зонду АСМ в интервале от -35 В до +35 В при его приближении к поверхности на расстояние, когда сила взаимодействия составляет величину около 10^{-7} Н. Однако временная стабильность зарядовых состояний, введенных зондом АСМ не превышает нескольких суток, что указывает на их локализацию в границе раздела естественный оксид-полупроводник, которая изменяется во времени за счет окисления на воздухе.

Практическая ценность работы

Проведенные исследования расширяют возможности использования воздействий зонда АСМ для модификации структуры и электронных свойств поверхности. Результаты могут быть использованы для создания электронных приборов нанометрового масштаба на поверхности полупроводников и металлов с уникальными свойствами.

На защиту выносятся следующие положения:

1. При окислении зондом АСМ поверхности Si(111) с контролируемой атомной шероховатостью, не превышающей 0,08 нм, ступенчатый рост оксида с характерным периодом по высоте в 0,7 нм, соответствующим толщине одного бислоя оксида, лимитируется необходимостью увеличения отрицательного потенциала на зонде на -3 В для каждого последующего бислоя.

2. При приложении положительного потенциала к зонду АСМ, превышающего пороговое значение +4 В, реализуется полевое испарение индия, нанесенного на поверхность зонда, позволяющее создавать на окисленной поверхности кремния высокопроводящие индиевые наноструктуры с удельным сопротивлением $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ Ом·см.

3. Изменение поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом зондом АСМ при его приближении к поверхности до расстояний, когда сила взаимодействия зонд-поверхность составляет величину около 10^{-7} Н, линейно зависит от приложенного на зонд потенциала в интервале от -35 В до +35 В. При этом

локальное изменение поверхностной концентрации электронов под зондом АСМ достигает 20 % при комнатной температуре.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов обеспечивается тем, что при проведении экспериментов использовались хорошо апробированные методики при тщательном контроле условий работы АСМ и шероховатости исходной поверхности на атомном уровне. Полученные результаты воспроизводимы на различных образцах и при применении двух атомно-силовых микроскопов.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

XXII Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2018), 4th International School and Conference 'Saint-Petersburg OPEN 2017' (Санкт-Петербург, 2017), The XVIII International Conference OPTO-, NANOELECTRONICS, NANOTECHNOLOGY AND MICROSYSTEMS (Ульяновск, 2015), 3-я международная Школа-семинар молодых ученых «Фотоника нано- и микроструктур (ФНМС-2015)» (Томск, 2015), Школа-конференция «Japan-Russian workshop on advanced materials synthesis process and nanostructure» (Япония, г. Сендай, 2013), Школа-конференция «Second Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials» (Владивосток, 2013), Ежегодная XIII Международная конференция - семинар молодых специалистов по микро- и нанотехнологиям и электронным устройствам EDM' 2012, (р. Алтай, 2012), XV симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2011), XLIX международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2011).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 10 работ (из них 5 в базе Web of Science, 4 из перечня статей ВАК).

Личный вклад соискателя в диссертационную работу. Соискателем предложены и осуществлены исследования локального анодного окисления поверхности кремния, эксперименты по реализации полевого испарения индия с зонда АСМ, а также исследования по изменению поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs. Написание статей и обсуждение результатов проводилось совместно с соавторами опубликованных работ. Соискатель лично представил результаты на 7 российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами, общих выводов, списка литературы. Основное содержание диссертации изложено на 99 страницах и содержит 43 рисунка и 2 таблицы.

В первой главе представлен литературный обзор методов локальной модификации структуры и электронных свойств поверхности с помощью зонда атомно-силового микроскопа, таких как локальное анодное окисление (ЛАО), термическое и полевое осаждение металлов с зонда АСМ и кельвиновская сканирующая зондовая микроскопия. Подробно анализируются модели, описывающие процесс ЛАО, и их противоречивость в описании механизма окисления. Констатируется большой разброс в 30-40 % при измерении высоты островков ЛАО в отсутствие контроля шероховатости исходной поверхности. Из имеющихся в литературе ограниченных сведений по термическому и полемому осаждению металлов с помощью зондов АСМ и СТМ в атмосферных условиях следует, что в первом случае металл (индий) окисляется, а во втором – осаждение реализовано для золота, которое не окисляется на воздухе. Поэтому неясно, способно ли полевое испарение с зонда АСМ на воздухе улучшить проводимость создаваемых наноструктур по сравнению с термическим способом. Проанализированы возможности кельвиновской сканирующей зондовой микроскопии локально измерять и изменять поверхностный потенциал и связанные с ним электронные свойства поверхности.

В конце главы сформулированы задачи диссертации.

Во второй главе представлены результаты по исследованию начальных стадий локального анодного окисления (ЛАО) ультра-широкой атомно-гладкой террасы Si(111) с предельно малой шероховатостью (0,08 нм) при приложении к зонду АСМ отрицательных значений потенциала (от -3 В до -11 В) и вариации толщины исходного оксида, присутствующего на террасе до проведения ЛАО. Показано, что рост точек ЛАО на начальных стадиях лимитируется туннелированием электронов через барьер на границе раздела оксид-кремний $\sim 3,2$ эВ (band offset). Погрешность измерений высоты островков ЛАО составляет 10 %.

Третья глава посвящена изучению реализации полевого испарения индия с зонда АСМ для создания высокопроводящих индиевых наноструктур на окисленной поверхности Si(111) при приложении отрицательного/положительного потенциала к зонду АСМ. Обнаружено, что полевое испарение индия с зонда АСМ реализуется при превышении положительного значения потенциала на зонде +4 В, которое является пороговым, а при потенциале +10 В резко усиливается с увеличением силы взаимодействия с поверхностью. Показано, что в этих условиях осаждение индия не сопровождается его окислением при работе АСМ на воздухе и позволяет создавать наноструктуры с сопротивлением $\sim 4,2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см.

В четвёртой главе изложены результаты по исследованию изменений поверхностного потенциала структуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом зондом АСМ. Показано, что поверхностный потенциал линейно зависит от приложенного на зонд потенциала в интервале от -35 В до +35 В и изменение концентрации электронов под зондом АСМ достигает 20 %.

ГЛАВА 1 МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЗОНДОМ АТОМНО- СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

1.1 Атомно-силовая микроскопия

Метод атомно-силовой микроскопии впервые был продемонстрирован исследовательской группой ИВМ во главе с Гердом Биннигом в 1982 году [16]. За это открытие в 1986 году Герд Бинниг получил Нобелевскую премию по физике. В основе метода АСМ лежит регистрация ван-дер-ваальсова взаимодействия между зондом АСМ и исследуемой поверхностью. Острый зонд (радиус острия зонда 5-50 нм) закреплен на конце упругой балки, называемой кантилевером (Рис. 1.1). Кантилевер при приближении к поверхности образца изгибается за счёт ван-дер-ваальсова взаимодействия между концом зонда и поверхностью.

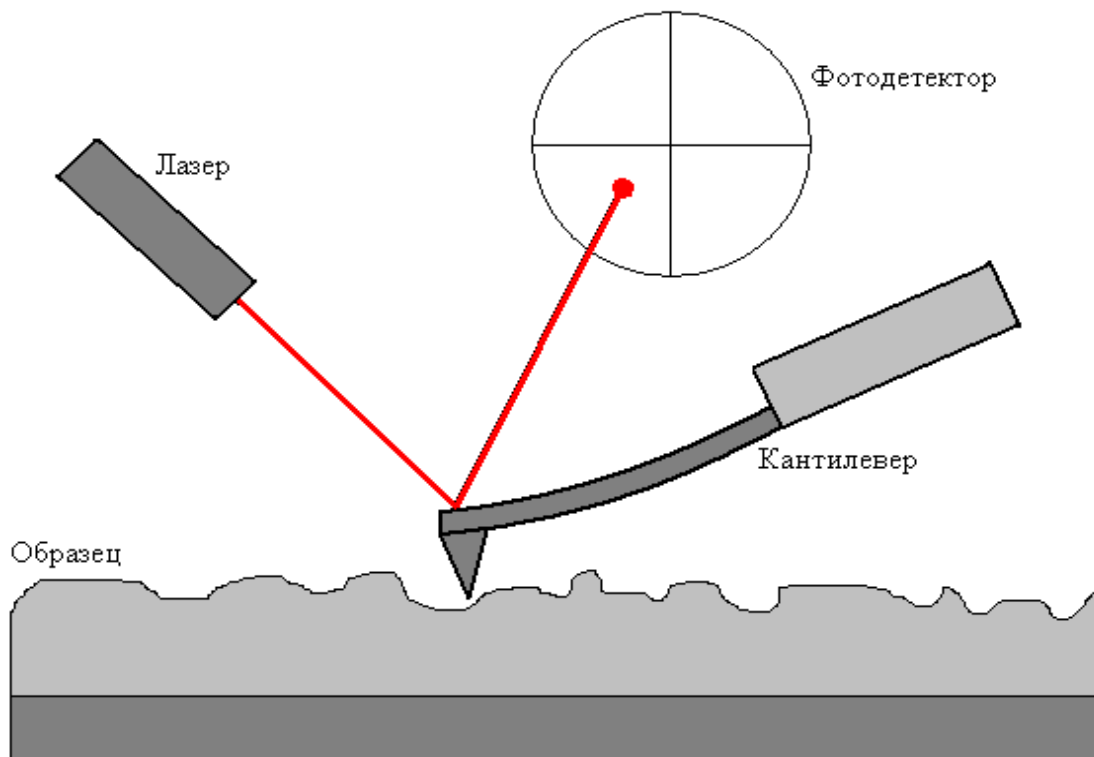


Рисунок 1.1. Схема регистрации величины изгиба кантилевера при АСМ сканировании.

Энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов на расстоянии r друг от друга можно представить в виде суммы дальнедействующего

притяжения (за счет диполь - дипольного взаимодействия атомов) и отталкивания атомов на малых расстояниях (1.1). Такое взаимодействие атомов аппроксимируют потенциалом Леннарда-Джонса (Рис. 1.2) [17,18]:

$$U(r) = U_0 \left[-2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right], \quad 1.1$$

где r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 - значение энергии в минимуме.

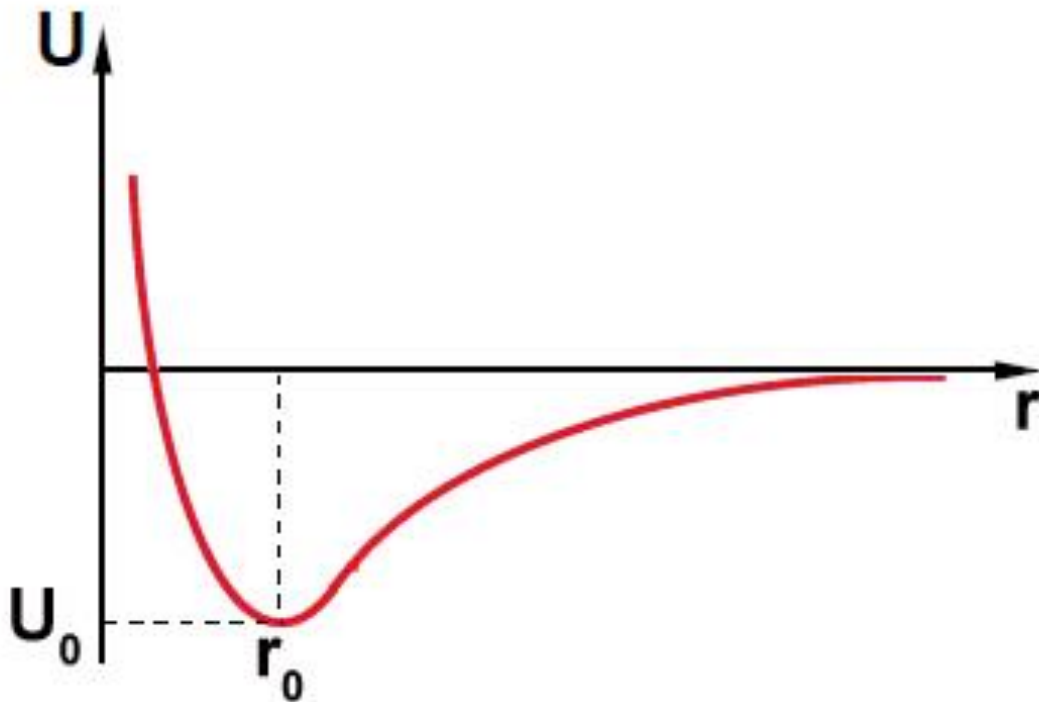


Рисунок 1.2. Потенциал Леннарда-Джонса взаимодействия зонда и поверхности.

Для того, чтобы сформировать АСМ-изображение рельефа, необходимо с большой точностью определять величину изгиба кантилевера в каждый момент времени при перемещении зонда вдоль поверхности (сканировании поверхности). Для этого на конец кантилевера фокусируется лазер, при этом отраженный луч попадает на четырехсекционный фотодиод. Смещение отраженного луча свидетельствует об изменении величины изгиба кантилевера. Существует несколько режимов сканирования АСМ, позволяющих сформировать рельеф поверхности исследуемого образца.

1.1.1 «Полуконтактный» режим сканирования

Полуконтактный режим сканирования характеризуется возбуждением колебаний кантилевера приложением электрического потенциала к пьезотрубке, на которой закреплен конец кантилевера. Частота колебаний кантилевера устанавливается равной резонансной частоте (обычно 60 – 250 кГц) для увеличения чувствительности методики. Колеблющийся на резонансной частоте кантилевер приближается к поверхности до тех пор, пока амплитуда колебаний не уменьшится до установленного значения (как правило, амплитуда в подведенном состоянии в 2 раза меньше, чем в не подведенном). Далее кантилевер перемещается вдоль поверхности на таком расстоянии, чтобы амплитуда колебаний была постоянной. Перемещение кантилевера вдоль оси Z во время сканирования соответствует профилю рельефа вдоль линии, по которой движется зонд вдоль поверхности. Такой режим сканирования исключает механическое воздействие зонда на поверхность исследуемого образца. Кроме того, полуконтактный режим обладает высокой чувствительностью к изменению амплитуды колебаний кантилевера на резонансной частоте (разрешающая способность по высоте до 0,05 нм), поэтому эта методика применяется для исследования поверхностей с малой среднеквадратичной шероховатостью.

1.1.2 «Контактный» режим сканирования

«Контактный» режим сканирования, как правило, применяется для исследования поверхности образцов, среднеквадратичная шероховатость превышает 50 нм. В процессе сканирования в контактном режиме постоянным поддерживается либо изгиб кантилевера (регистрируется расстояние между зондом и поверхностью), либо расстояние между зондом и поверхностью (изменяется изгиб кантилевера, вследствие чего регистрируется сила взаимодействия зонда и поверхности).

1.2 Локальное анодное окисление зондом АСМ и его особенности

Локальное анодное окисление (ЛАО) поверхности полупроводников и металлов, инициированное зондом АСМ, стало рассматриваться перспективным способом создания наноструктур после представленного в работах [19,20] примера функционирующего одноэлектронного нанотранзистора, созданного с помощью АСМ. Были отмечены преимущества данного метода по сравнению с традиционной электронной литографией. Во-первых, области ЛАО могут служить одновременно как для создания литографического рисунка после удаления оксида, так и маскирующим слоем [21]. Во-вторых, анодное окисление в отличие от воздействия электронного пучка не вносит искажений в электронную структуру областей, прилегающих к оксиду [2]. Однако начальные стадии ЛАО, представляющие наибольший интерес для прикладных задач по созданию функциональных наноструктур, остаются плохо поняты.

Классический одномерный процесс анодного окисления был детально исследован в 30-60 годах прошлого века [6,7,8,9], но переход в нанометровую область размеров создаваемых наноструктур потребовал более детального исследования процессов окисления под зондом АСМ как в связи с отклонением от одномерности решаемых задач, так и в связи с тем, что интегральный подход к описанию анодного окисления не позволяет корректно описывать явления в объектах, сравнимых по размерам с атомными. При этом, как и в классических представлениях, в основе локального анодного окисления (ЛАО) лежит электрическое поле, инициирующее дрейф ионов-реагентов в зону реакции через электролит – в атмосферных условиях слой адсорбированной воды на поверхности [3].

1.2.1 Классические модели анодного окисления

Развитие теории роста оксидов в условиях действия электрического поля началось в 1933 году с предположения Вагнера о том, что окисление металлов происходит за счет диффузии заряженных частиц [6]. Рассмотрев

линейное уравнение диффузии, которое включает электрическое поле, проникающее в полупроводниковый оксид, Вагнер обнаружил, что рост оксидов должен быть параболическим: $h = (kt)^{1/2}$, где h - толщина пленки, k - параболическая константа скорости, t - время. Позже этот закон был подтвержден Фромхольдом для роста толстых пленок оксидов ($h > 1$ мкм), типичных для металлов, подвергающихся воздействию высоких температур [9]. Однако модельные представления роста тонких оксидов еще долго оставались спорными. Опираясь на модель Вагнера, в 1949 г Кабрера и Мотт развили подход для решения проблемы роста тонкой оксидной пленки, где поддерживается сильное электрическое поле, которое способствует диффузии ионных точечных дефектов [8]. Суть их гипотезы состояла в том, что рост тонких пленок напрямую зависит от миграции межузельных катионов, где лимитирующей стадией является инжекция катионов на границе раздела металл/оксид. Было предположено, что однородное электрическое поле вызывает сдвиг уровня Ферми в оксиде на величину, названную потенциалом Мотта, который управляет переносом ионов и туннелированием электронов. Решение Кабреры-Мотта для роста тонких пленок при низких температурах дает обратный логарифмический закон роста: $1/h = A - B \ln t$, где A и B - универсальные константы роста. Оказалось, что модель Кабреры-Мотта могла быть распространена на оксиды толщиной более нескольких нанометров, если предположить, что перенос электронов происходит посредством термоэлектронной эмиссии или стандартных полупроводниковых процессов через оксид, что приводит к параболической кинетике роста, наблюдаемой Вагнером.

Модель окисления Вагнера

При окислении поверхности металла основным фактором является диффузия ионов металла к приповерхностной области с образованием оксида металла [6].

Ионный ток определяет скорость образования оксида:

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = RJ, \quad 1.2$$

где Δh есть толщина монослоя оксида и Δt - время формирования монослоя, R – объем сформированной единичной ячейки оксида.

Первая и вторая модель Мотта

В модели Мотта [7] скорость роста толщины оксида определяется наименьшим из электронного и ионного токов. Поскольку при малой толщине пленки барьер для туннелирования электронов мал, то на границе металла и оксида не образуется область отрицательного заряда. Поэтому для диффундирующих ионов отсутствует барьер (кулоновская блокада), и поэтому именно ток ионов определяет скорость роста оксида. При некоторой критической толщине формирующегося оксида ионный ток превышает ток туннелирующих электронов, компенсирующий положительный заряд. Поэтому диффузия ионов прекращается, и рост оксида начинает определяться электронным током.

Ионный ток для тонких пленок обратно пропорционален толщине пленки, что определяет параболический рост толщины оксидной пленки $h \propto \sqrt{t}$ [7]. При некоторой критической толщине формирующегося оксида, процесс окисления начинает определяться электронным током:

$$J^{elec} = J^c \exp\left(-\frac{h}{h_c}\right), \quad 1.3$$

J^c - медленно меняющийся от толщины оксида параметр, h_c – критическая толщина, равная

$$h_c = \hbar(8m\chi_0)^{-\frac{1}{2}}, \quad 1.4$$

где χ_0 - барьер металл-оксид. Из уравнений $\frac{dh}{dt} = RJ^{elec}$ и $J^{elec} = J^c \exp\left(-\frac{h}{h_c}\right)$ определяется зависимость

$$h \propto h_c \ln \frac{t}{t_c},$$

где t_c – параметр времени.

Модель Кабреры-Мотта

Перенос электронов при окислении металла или полупроводника через оксидную пленку возможен и за счет термоионной эмиссии. Разность работ выхода металла или полупроводника и кислорода, равная $\phi_{met} - \phi_O$, создает в пленке потенциал U_m , равный $\frac{\phi_{met} - \phi_O}{e}$ (Потенциал Мотта [8]). Электрическое поле, возникающее поперек оксидной пленки толщиной h , U_m/h может быть значительным при малых h и может значительно снизить величину барьера для ионной диффузии W_i . Поэтому для ионного тока J^{ion} справедливо соотношение

$$J^{ion} \propto \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U_m}{hkT}\right). \quad 1.5$$

И из 1.5 кинетика роста толщины оксидной пленки пропорциональна $\exp\left(\frac{h_1}{h}\right)$:

$$\frac{dh}{dt} \propto \exp\left(\frac{h_1}{h}\right), \quad 1.6$$

где h_1 – некоторая критическая толщина оксидной пленки.

1.2.2 Механизмы локального анодного окисления зондом АСМ

Попытки применения классических моделей для описания процесса локального анодного окисления (ЛАО) под зондом АСМ широко представлены в литературе, однако в каждом конкретном случае необходимо вручную подбирать параметры, влияющие на результат описания кинетических и полевых зависимостей ЛАО [4,5,19,20]. На Рис. 1.3 а,б схематически показаны модель для расчета электрического поля вокруг острия зонда АСМ (а) и распределение потоков заряженных частиц под зондом при росте оксида. Основными параметрами ЛАО являются поданное на зонд напряжение V , расстояние между зондом и поверхностью z , влажность атмосферы, а также радиус скругления острия зонда R . При подаче на зонд напряжения V поле вблизи поверхности описывается

формулой [22]: $E = V \frac{R(R+z)(R+2z)}{z((R+z)^2+d^2)^{3/2}}$, где R - радиус иглы, z - расстояние между

зондом и поверхностью, d – латеральное расстояние от точки плоскости под иглой (Рис. 1.3а).

Если $V = 10$ В, а $R = 10$ нм, $z = 0,1$ нм, то поле получается порядка $10^6 \div 10^7$ В/см, что является достаточным для разрыва молекулы H_2O на H^+ и OH^- .

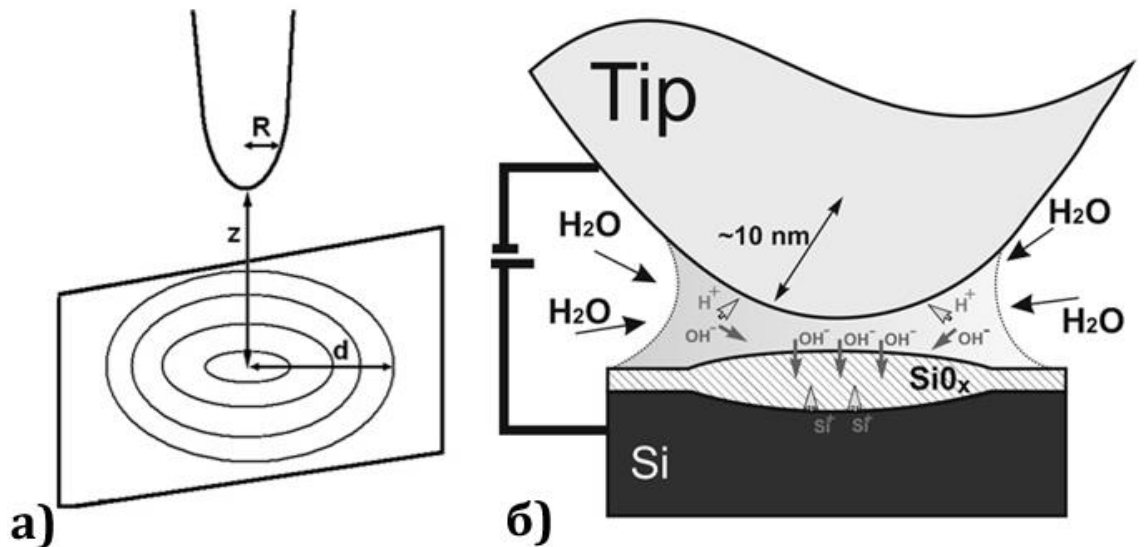


Рисунок 1.3. а) Эквипотенциальные линии электрического поля, создаваемого зондом, к которому приложен потенциал. б)

Схематическое изображение процесса ЛАО.

Механизмы окисления поверхности с помощью зонда АСМ характеризуются тремя основными составляющими: 1) создание повышенной концентрации ионов кислорода или группы OH^- за счет диссоциации молекул воды в сильном электрическом поле; 2) образование положительно заряженных ионов окисляемого материала при притоке к оксидной границе дырок; 3) дрейф кислородсодержащих ионов и ионов металлов через оксидную пленку. Влияние всех трех составляющих являются решающим и критически важным. Общее падение напряжения распределяется на несколько частей: часть падает на воде между оксидом и зондом, другая часть на зонде и оксиде: $V = V_{H_2O} + V_{tip} + V_{oxide}$. Поскольку, как правило, для окисления используются кремниевые зонды с

нанесенным металлическим покрытием (Au или Pt), то падение напряжения на таком зонде V_{tip} близко к нулю. Инициализация окисления в электролите (слое адсорбированной на поверхности воды) происходит при условии превышения падения напряжения в таком электролите V_{H_2O} потенциала Нернста (необходимого для электрохимической реакции потенциала). В работе [23] Дагата и др. демонстрируют значительное влияние на процесс окисления пространственного заряда. Анодное окисление в больших электрических полях рассматривается в работе Фромхольда [9]. Исследуется влияние пространственного заряда на процесс окисления и предполагается, что существуют области с пространственным зарядом (формируются ионами) вблизи границы окисляемого проводника и оксида и границы оксида и водного слоя воды на поверхности. Кинетика роста оксида определяется ионным током, при этом электронный ток определяет область пространственного заряда, влияющую на электрическое поле в оксидной пленке. Поэтому можно рассмотреть предельные случаи: первый – поле в пленке однородно, и второй – электрическое поле зависит от изменяемой области пространственного заряда.

Предел однородного поля

В этом случае электрическое поле в оксидной пленке постоянно $E = E_0$, поэтому ионный ток равновесных условиях равен J_0 :

$$J_0 \propto \exp(h_0/h), \quad 1.7$$

где $h_0 \propto -V_{oxide}/kT$.

Выражение (1.7) справедливо для $h < h_0$. Скорость роста толщины оксидной пленки пропорциональна $\exp(h_0/h)$.

$$\frac{dh}{dt} \propto \exp(h_0/h). \quad 1.8$$

Модель Мотта-Кабреры подтверждает полученный результат.

Предел большого пространственного заряда

Область с большим пространственным зарядом вносит вклад в суммарное электрическое поле в оксидной пленке, и поскольку электрическое поле от этой области неоднородно по толщине пленки, то и общее электрическое поле непостоянно. Электрическое поле, определяющее ионный ток, вычисляется из уравнения Пуассона, - $\delta E_i = (\sigma_i + z_{ni}) 4\pi e / \epsilon$, где σ_i – пространственный заряд в x_i . Ионный ток в присутствии большого пространственного заряда определяется как:

$$\frac{dh}{dt} = RJ_0 \propto 1/h \exp(h_0/h). \quad 1.9$$

Метод связанного тока (Модель Фромхольда)

В модели Фромхольда [9] ионный и электронный токи влияют друг на друга, в отличие от модели Мотта и Мотта-Кабреры, в которых окислением управляет меньший из этих токов, при этом они независимы.

Электронный ток через оксидную пленку при уменьшении электрического поля также уменьшается, при этом увеличивается ток ионов. При увеличении электрического поля увеличивается ионный ток, а электронный уменьшается. Поэтому существует некоторое значение электрического поля E_0 , при котором ионный ток будет равен электронному, что приведет к стабилизации. Условие равенства токов можно записать в виде:

$$Z_{ion} e J_{ion} + e J_{elec} = 0. \quad 1.10$$

Численное моделирование показывает, что на начальных стадиях окисления толщина оксидной пленки растет как \sqrt{t} и зависит от ионного тока. Ток электронов влияет на рост оксида на больших временах (временная зависимость - $\ln t$). Время t_0 , при котором электронный ток начинает управлять окислением, как правило, соответствует толщине оксидной пленки h_0 порядка 2 нм (h_0 зависит от материала).

Таким образом, есть два предельных случая, которые соответствуют теории Мотта:

$$\text{при } t \ll t_0 \quad h \propto \sqrt{t}, \quad 1.11$$

$$\text{при } t \gg t_0 \quad h \propto \ln t. \quad 1.12$$

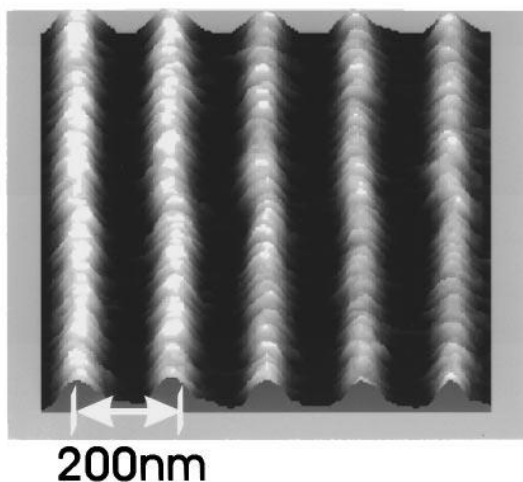
1.2.3 Исследование начальных стадий локального анодного окисления поверхности кремния под зондом АСМ

Понимание механизма начальных стадий ЛАО важно для определения перспектив использования АСМ в нанотехнологиях, где требуется надежная воспроизводимость при минимально-возможных размерах литографии (размер области ЛАО). Несмотря на то, что к настоящему времени имеется множество работ, посвященных исследованию ЛАО, механизм роста оксида на начальных стадиях остается дискуссионным [4,5,20,24,25,26,27]. В большинстве экспериментов наблюдается степенная [28,29,30], или логарифмическая кинетика роста оксида [4], что может соответствовать как классической модели ионно-управляемого дрейфа по Вагнеру [6], так и квантовой модели электронно-лимитированного транспорта по Мотту, Кабрере и Фромхольду [7,8,9]. В то же время зависимость роста высоты областей ЛАО h от величины приложенного потенциала аппроксимируется линейной функцией [5], которая соответствует классической модели Вагнера [6]. Другие попытки объяснить этот процесс в терминах модели окисления Кабреры и Мотта [8] оказались также безуспешны [30,31].

Основные проблемы, связанные с описанием процесса ЛАО рассмотрены в работах [4,5]. На Рис. 1.4а и Рис. 1.4б представлены линии ЛАО, сформированные со скоростью 0,3 мкм/с при постоянном потенциале на зонде -10 В и вариации влажности [4]. Можно видеть, что снижение влажности до 14 % уменьшает ширину области ЛАО (W_{ox}) в 4 раза, а ее высота h практически не изменяется. Анализ аспектного соотношения линий ЛАО (h/W_{ox}) показал, что коэффициент объемного расширения

оксида в процессе ЛАО близок к 3, что выше ожидаемого 2,27 раза, характерного для термического SiO₂.

a) 61 % humidity



b) 14% humidity

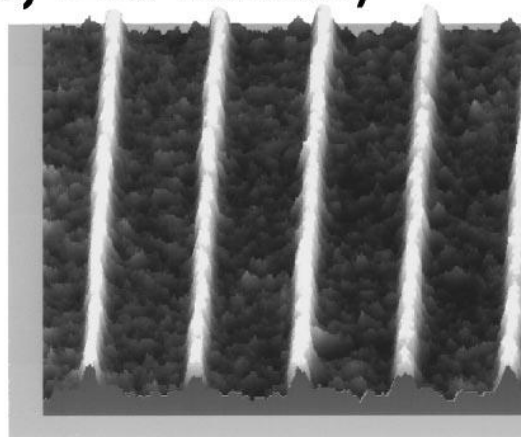


Рисунок. 1.4. АСМ-изображения линий ЛАО при вариации относительной влажности 61 % и 14 % [4].

Результат анализа кинетики роста оксида показан на Рис. 1.5а, где h отложена в зависимости от обратной величины длительности импульса потенциала- $1/t$ [4]. Аппроксимация показывает быстрое уменьшение скорости роста с увеличением t , которое совпадает с одновременным падением тока, измеренным в процессе окисления (Рис. 1.5b).

Очень высокие скорости роста оксида наблюдаются только при потенциале на зонде -20 В, достигаемом за счет экстремальной напряженности электрического поля 10^8 В/см при максимальном приближении зонда к поверхности. В этих условиях резко возрастает роль шероховатости поверхности, однако этот вопрос в большинстве работ, посвященных ЛАО, не рассматривается. Теория роста тонкого оксида Кабреры-Мотта [8] предполагает, что роль электрического поля заключается в понижении активационного барьера для переноса ионных частиц через оксид. Поэтому наблюдаемое уменьшение скорости роста авторы [4] связывают с уменьшением напряженности электрического поля по мере увеличения толщины оксида.

Из линейной аппроксимации зависимости $h(1/t)$ можно определить увеличение скорости роста оксида как функцию напряженности электрического поля (Рис. 1.6а) при предположении, что весь потенциал падает на оксиде. Высокие начальные скорости ($10^3 \text{ \AA}/\text{с}$ для -20 В) быстро убывают с уменьшением напряженности поля, и оксид перестает расти при ее значении $< 1 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. Однако в случае сильного поля (-20 В) скорость окисления гораздо сильнее зависит от напряженности электрического поля и величины потенциала (Рис. 1.6а). Поэтому авторы [4] заключают, что модель Кабреры – Мотта не объясняет наблюдаемую кинетику.

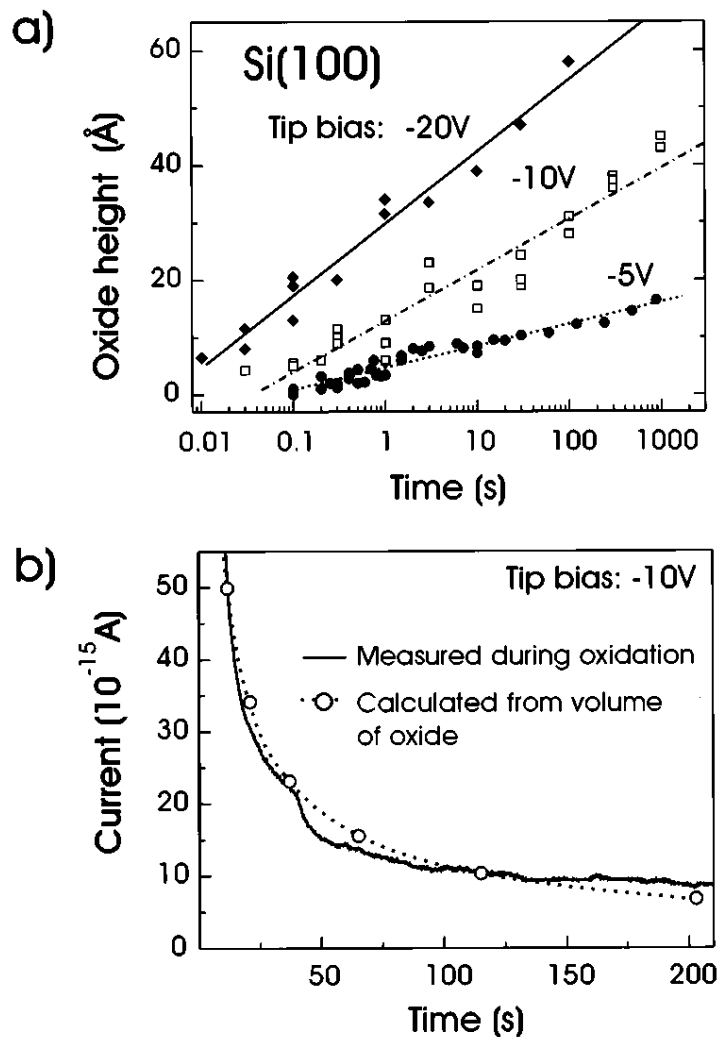


Рисунок. 1.5. а) Кинетика роста точек ЛАО при разном потенциале на зонде и влажности 50 %. б) Ток, измеренный в процессе окисления [4].

Это становится еще более очевидным, если построить график зависимости скорости окисления от толщины оксида (Рис. 1.6b). Если бы кинетика роста подчинялась модели Кабреры–Мотта, данные не должны были попадать на прямую линию, как видно из графика, потому что константа скорости Кабреры–Мотта пропорциональна $\exp(qa\Delta\Phi/2XkT)$. Здесь q - заряд подвижных ионов, a - расстояние между междуузлиями ионов, $\Delta\Phi$ - падение потенциала на оксиде, а X - толщина оксида. Частично это связано с влиянием упругих деформаций на скорость окисления.

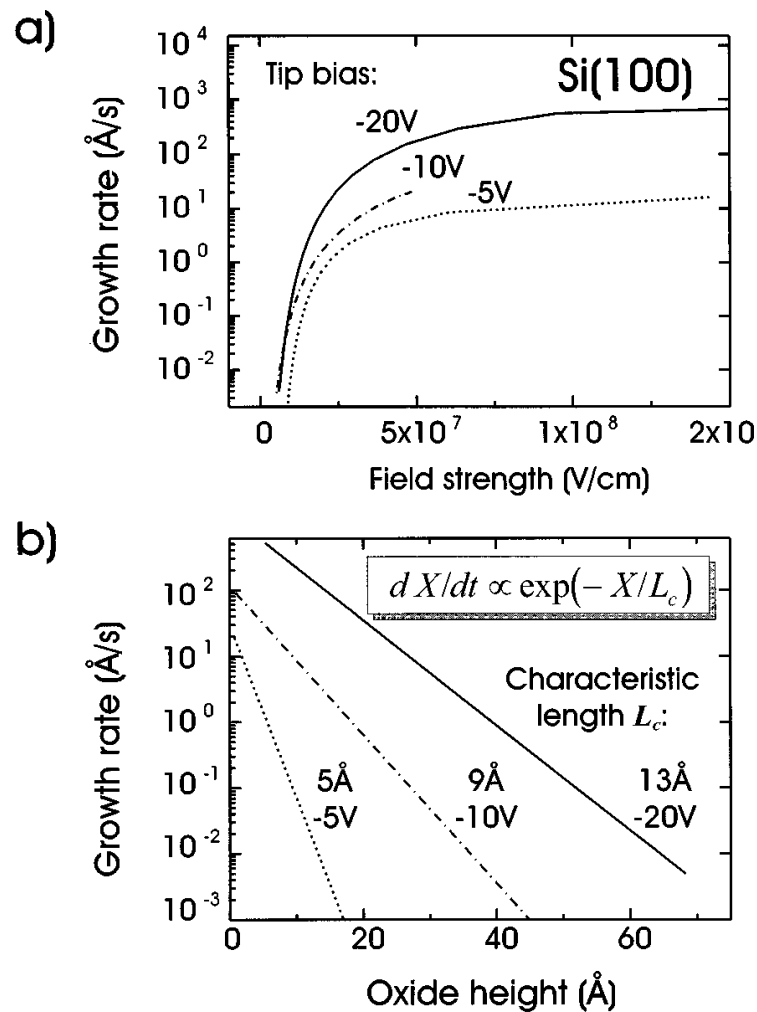


Рисунок. 1.6. а) Скорость роста окисления в зависимости от напряженности электрического поля зонде. б) Скорость роста окисления в зависимости от высоты оксида при трех значениях смещения на зонде [4].

Во время окисления упругие деформации возникают из-за большого несоответствия объемов $V_{Si}/V_{SiO_2} = 20 \text{ \AA}^3/45 \text{ \AA}^3$ между Si и SiO₂. Они должны увеличивать энергию активации окисления за счет работы, которая необходима для объемного расширения ΔV^+ в переходном состоянии. Скорость этой реакции можно записать как $k_S = k_0 \exp(-\sigma \Delta V^+ / kT)$, где k_0 - скорость в отсутствие упругих деформаций. При термическом окислении Si при температурах выше 800°C эти деформации снимаются за счет вязкого течения SiO₂. Это отражается в увеличении характерной длины затухания роста оксида L_c от 8 Å до 12 Å при повышении температуры от 800°C до 1000°C [32]. Однако в процессе ЛАО при комнатной температуре, когда оксид не может течь, наблюдается аналогичная тенденция, и характерные длины увеличиваются с 5 Å до 13 Å при увеличении напряжения на зонде от -5 В до -20 В (Рис. 1.6b). То есть, для заданной толщины оксида больший потенциал на зонде (и, следовательно, более сильное электрическое поле) не только приводит к более высоким темпам роста оксида, но и увеличивает L_c . Это указывает на то, что электрическое поле может способствовать релаксации упругой деформации. Расхождение между наблюдаемым объемным расширением 3,0 вместо 2,27 может также указывать на то, что сильные деформации уменьшаются за счет образования не стехиометричного с большой концентрацией дефектов оксида [32].

Чтобы определить, какие параметры влияют на латеральное разрешение процесса ЛАО, проанализирована латеральная кинетика роста при анализе профиля оксидных точек (Рис. 1.7). Сильная зависимость кинетики окисления от величины приложенного потенциала позволяет формировать очень узкие оксидные структуры. Однако увеличение высоты оксида на Рис. 1.7 почти постоянно по всей точке при переходе, например, от 10 с до 100 с. Если рассчитать напряженность электрического поля, необходимую для получения такой скорости роста, обнаруживается, что напряженность поля через оксид должна быть примерно постоянной даже на больших расстояниях от острия. Это противоречит распределению поля,

рассчитанному для иглы перед проводящей поверхностью в вакууме (Рис. 1.7). Расчеты показывают, что напряженность электрического поля примерно обратно пропорционально расстоянию от острия. Авторы [4] связывают такое поведение с конечной проводимостью водной пленки, которая образуется между гидрофильной (окисленной) областью поверхности и вершиной зонда. Предполагается, что размер водной пленки, которая «расфокусирует» электрическое поле играет решающую роль в латеральном разрешении окисления.

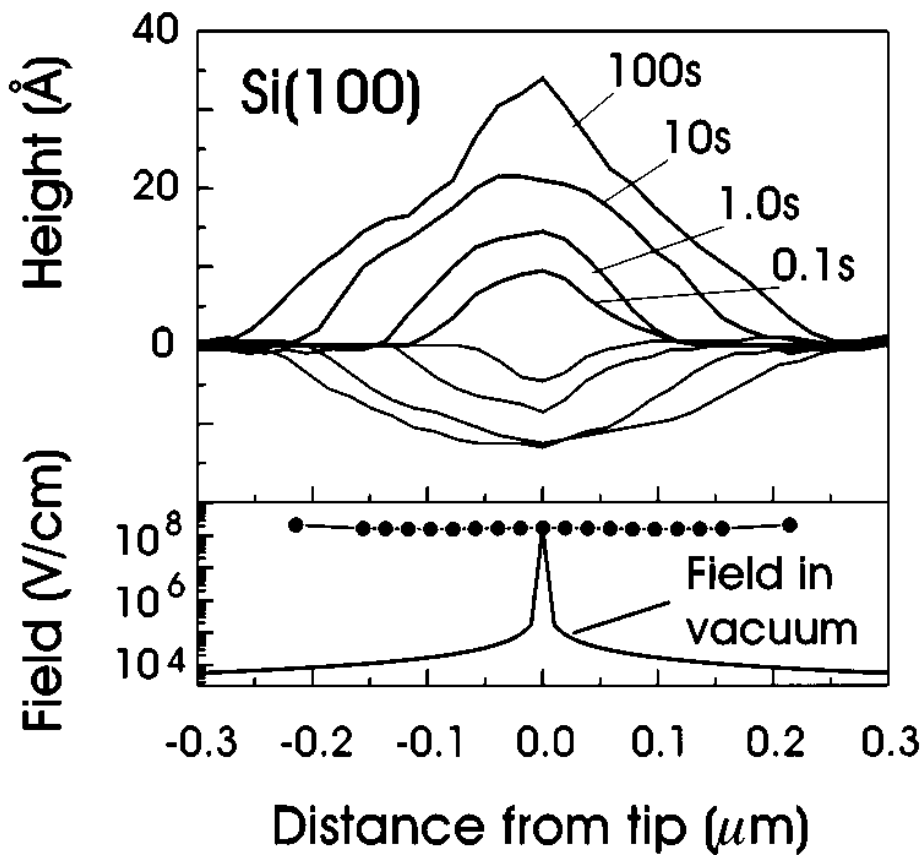


Рисунок 1.7. Профили оксидных точек, созданных при потенциале на зонде -10 В. Нижний профиль: Расчетное электрическое поле для зонда радиусом 30 \AA перед проводящей поверхностью в вакууме (сплошная линия) и электрическое поле, рассчитанное по наблюдаемой скорости роста (сплошные круги). Высокие скорости роста по краям точек показывают, что поле сильно расфокусировано водной пленкой на оксиде [4].

В других исследованиях по измерению высоты линий ЛАО h в зависимости от скорости перемещения зонда v было продемонстрировано, что h может быть пропорциональна $\log(1/v)$ [28], $6,18 v^{-\frac{1}{2}}$ [29] и $v^{-\frac{1}{4}}$ [30]. Однако в этих работах не было предложено новых теоретических моделей для процесса ЛАО. Попытка объяснить появление логарифмической зависимости в кинетике процесса ЛАО была предпринята в работе [5]. Для этого в экспериментах использовалась специально подготовленная поверхность Si(001) со среднеквадратичной шероховатостью (rms) менее 0,12 нм.

На Рис. 1.8 показано изменение высоты оксида h от потенциала V при различных фиксированных значениях скорости движения зонда v . Видно, что наблюдаются практически линейные зависимости $h(V)$, экстраполяция которых в точку пересечения с осью потенциала показывает наличие порогового значения ($\sim 2,8$ В) для начала окисления, что согласуется с данными работы [30].

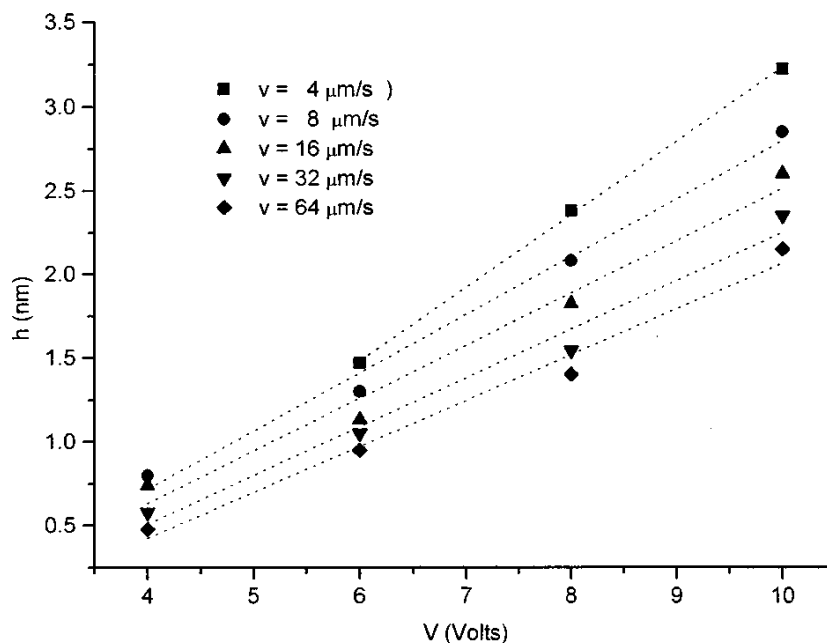


Рисунок 1.8. Изменение высоты h оксида в зависимости от V (на поверхность подано положительное смещение относительно зонда) [5].

Более того, из Рис. 1.8 видно, что при фиксированном потенциале на зонде h уменьшается с увеличением его скорости v . На Рис. 1.9 показано линейное изменение значений $1/h$ в зависимости от $\log(v)$ при различных

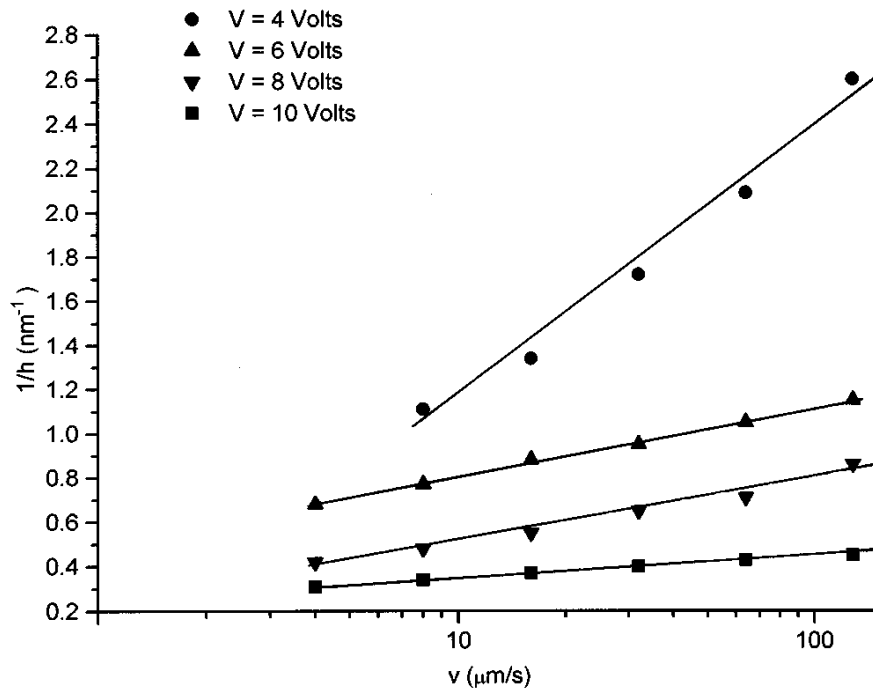


Рисунок 1.9. Изменение обратной величины высоты h оксида в зависимости скорости перемещения зонда вдоль поверхности [5].

значениях потенциала V . Авторы [5] полагают, что эти результаты соответствует механизму анодного окисления, предложенному Кабрерой и Моттом [8] для очень тонких оксидных пленок. Электрическое поле для тонкой пленки настолько велико, что скорость дрейфа ионов не является пропорциональной полю. Если W — это энергия, которую междуузельный ион должен преодолеть, чтобы диффундировать (W включает энергию активации для диффузии, добавленную к начальному потенциальному барьеру шириной $2a'$ между двумя внутренними узлами), то можно показать, что кинетика роста определяется выражением:

$$\frac{dh}{dt} = u \exp(h_1/h), \quad 1.13$$

где

$$h_1 = qa'V/kT, \quad 1.14$$

где V равно $V_0 + V_{bias}$, q - заряд электрона, k постоянная Больцмана, T температура и u определяется как

$$u = u_0 \exp(-W/kT), \quad 1.15$$

где u_0 порядка 10^4 см/с [7].

Уравнение 1.13 действительно только для $h \ll h_1$, где h_1 обычно порядка нескольких нм, когда скорость роста очень велика. Соотношение 1.13 похоже на уравнение Кабреры - Мотта для тонких пленок $dh/dt = A/h$, которое приводит к обычной зависимости $h^2 \sim t$. Однако поскольку формула 1.13 справедлива только для малых h , то необходимо определить предельное значение h_L , (или выше рассмотренное L_c), при котором окисление перестает зависеть от электрического поля. Это соответствует электрическому полю E_L ниже, чем 10^7 В/см, [31], т.е.

$$h_L = \frac{V}{E_L}. \quad 1.16$$

Поэтому, при таких условиях решением уравнения 1.13 является

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} \log \frac{h_L^2}{h_1 u t}. \quad 1.17$$

Теперь, чтобы получить зависимость $h(v)$, нужно рассмотреть время t , равное (или пропорциональное) отношению ширины оксидной линии W_{ox} к скорости v [33]. Таким образом, связь между h и v определяется выражением

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} \log v + \frac{1}{h_1} \log \frac{h_L^2}{h_1 u W_{ox}}, \quad 1.18$$

что соответствует данным на Рис. 1.10. Для постоянной скорости v имеем

$$h = \frac{q a' / kT}{\log(h_L^2 v k T / u W_{ox} q a') - \log v} V. \quad 1.19$$

Это соотношение показывает, что h изменяется линейно с V , если

$$\log(h_L^2 v k T / u W_{ox} q a') \gg \log v, \text{ т.е. } 20-25 \gg 2, \quad 1.20$$

что является хорошим приближением.

Данная модель объясняет линейное изменение высоты оксида от скорости перемещения зонда при фиксированном потенциале как $1/\log v$. Из уравнения 1.19 для каждой серии $h(v)$ можно вычислить h_1 при соответствующем V , при предположении $V_0 = 1,5 V$ [34]. Полученная зависимость $h_1(V)$ представлена на Рис. 1.10, которую лишь с определенными допущениями в аппроксимации можно считать линейной, как это предполагается в [5].

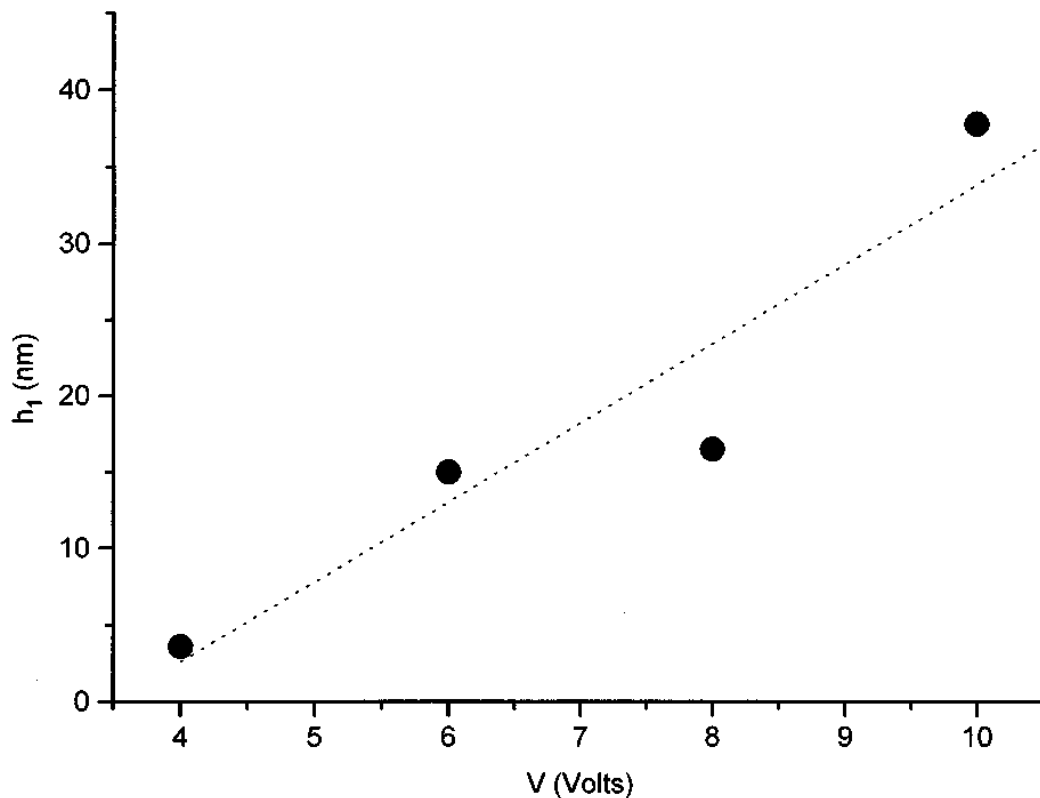


Рисунок 1.10. Зависимость параметра h_1 от приложенного потенциала V [5].

Таким образом, найденные эмпирические соотношения описывают степенную или логарифмическую кинетику роста оксида [4,24,26], но не воспроизводят зависимость от приложенного потенциала [5]. Сноу и др. [27] показали, что наблюдаемые в [4] зависимости воспроизводятся при небольшой модификации уравнения Авоуриса $dh/dt = R \exp(-E_0 h/V)$, где R и E_0 - подгоночные параметры, а V/h - электрическое поле, создаваемое приложенным потенциалом на оксидном слое толщиной h . Интегрирование

этого уравнения дает: $h(t, V) = V/E_0 \ln [RE_0 t/V + 1]$, что хорошо воспроизводит имеющиеся данные по окислению, если учесть при интегрировании существующий оксидный слой на образце и изменение потенциала за счет различий в работе выхода. Сноу также отмечает, что такая полевая зависимость имеет форму, аналогичную предложенной в 1928 году Фаулером и Нордхеймом, которая предполагает, что туннелирование электронов может контролировать кинетику роста оксида [35]. Однако экспериментально это предположение для роста тонкого оксида на начальных стадиях ЛАО до сих пор не подтверждено.

Таким образом, в большинстве известных статей демонстрируется высокая погрешность (25-45 %) измерений высоты областей локального анодного окисления, что не позволяет выявить особенности ЛАО при малых значениях толщины оксидных пленок.

1.3 Формирование металлических наноструктур с помощью зондов АСМ и СТМ

1.3.1 Перенос жидкого металла с нагретого зонда АСМ - "dip-pen" нанолитография

Метод dip-pen nanolithography (DPN) [10,11] является одним из распространенных способов контролируемого расположения органических молекул и полимеров [37,38,39] с использованием зонда АСМ. Также этот метод (термическая DPN) позволяет осаждать металлы с зонда АСМ на исследуемую поверхность полупроводников, что является важным для создания проводящих областей на поверхности полупроводников [11,36]. Латеральное разрешение DPN ограничивается радиусом острия используемого зонда АСМ и толщиной нанесенного на зонд слоя металла и составляет не менее 50 нм [40,41]. Метод термической DPN технологии заключается в инициализации осаждения металла с зонда АСМ на поверхность полупроводников (или металлов) в следствие нагрева кантилевера до температур плавления нанесенного на него металла [11].

Поэтому технология ограничивается использованием металлов с низкой температурой плавления, таких как индий, олово или свинец (Рис. 1.11а). Этот метод не зря назван чернильницей, поскольку при нагреве кантилевера до температур плавления нанесенного на зонд металла, металл по острому зонду стекает на поверхность и создает рисунок как пишущая ручка (Рис. 1.11.а) [42].

Из топографического АСМ-изображения металлической нанопроволоки, полученной по DPN технологии, видно, что формируется тонкая лентовидная наноструктура высотой 1,6 нм и шириной 150-200 нм.

На Рис. 1.12 представлено АСМ-изображение специально сформированной структуры для измерения сопротивления нанопроволоки, которая состоит из двух золотых контактных площадок и индиевой проволоочки, нанесенной по DPN технологии между контактами. Измеренная величина сопротивления оказалась равна $2,5 \cdot 10^4$ Ом·см [11], что соответствует оксиду индия, так как на много порядков превышает сопротивление чистого металла ($\sim 10^{-6}$ Ом·см). Это означает, что процесс переноса жидкого металла с зонда АСМ на поверхность в условиях атмосферы сопровождается его окислением и не позволяет создавать проводящие нанопроволоки.

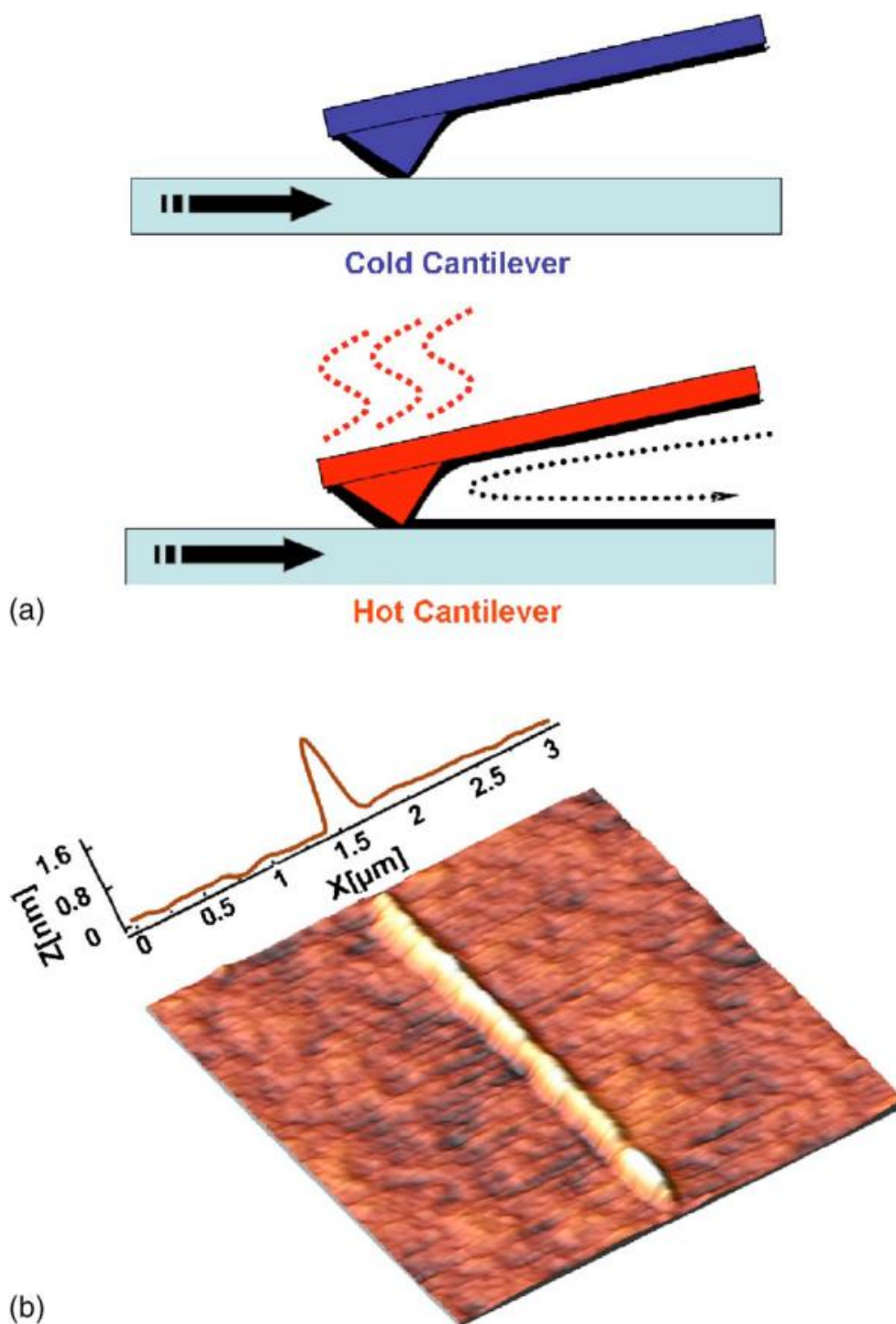


Рисунок 1.11. а) Схематическое изображение процесса DPN, когда кантилевер нагрет до температуры, достаточной для плавления нанесенного на него металла [11]. б) Топографическое АСМ-изображение наноструктуры на боросиликатном стекле.

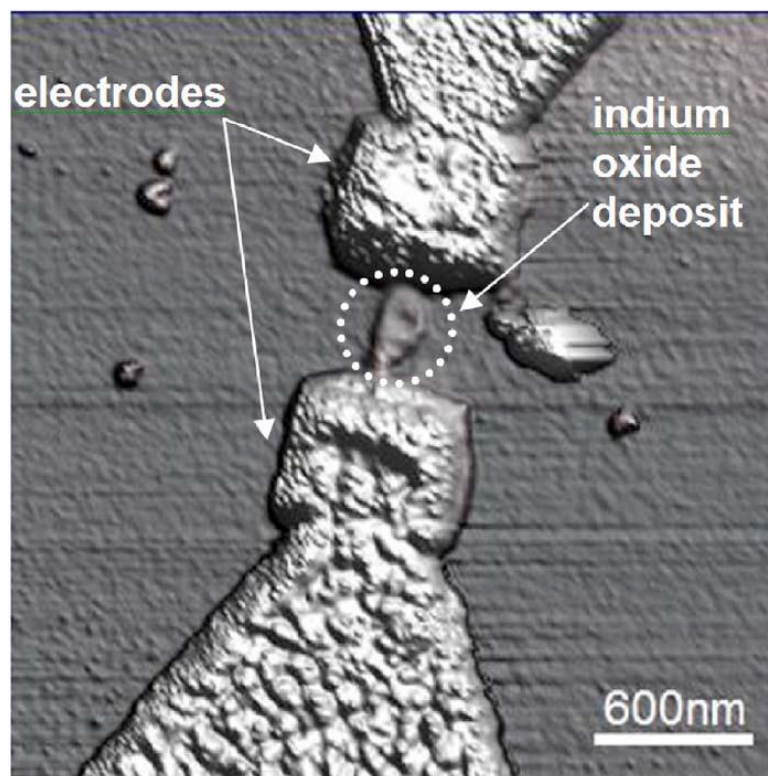


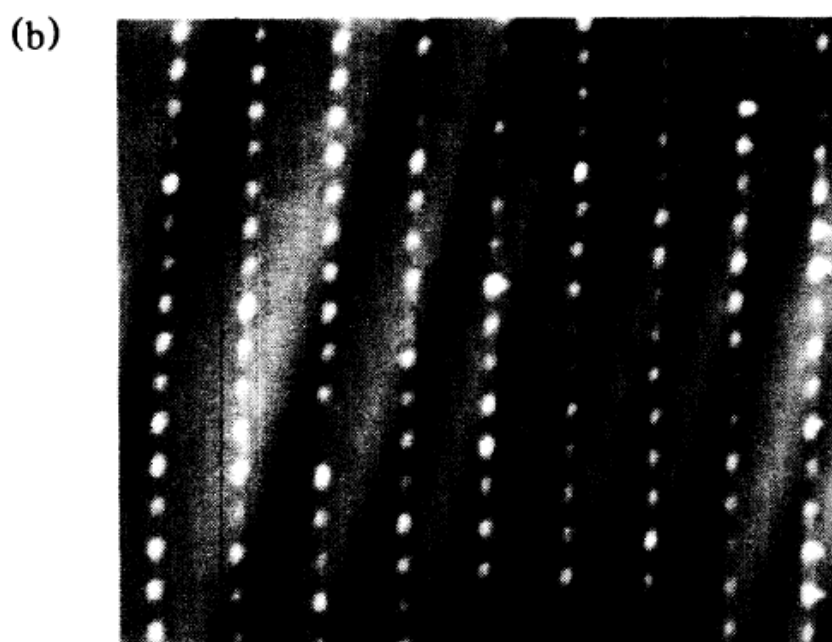
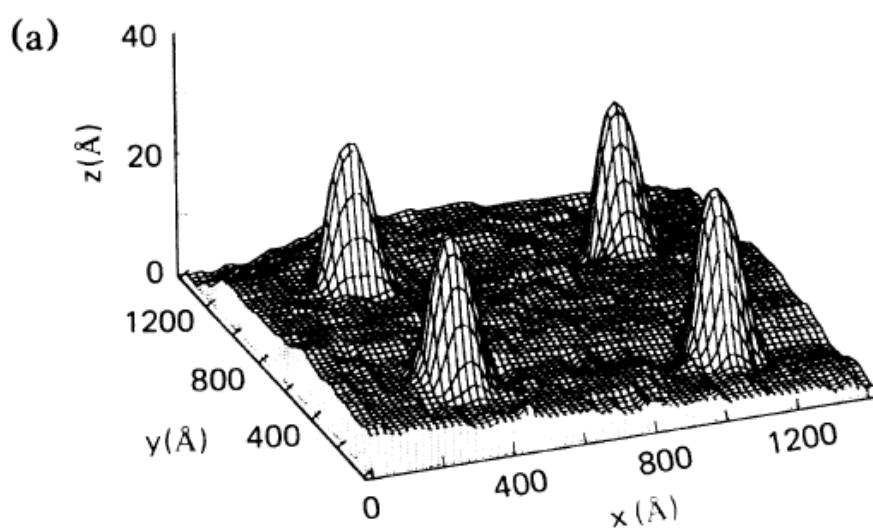
Рисунок 1.12. Топографическое изображение АСМ измерительной структуры и индиевой нанопроволоки, сформированной между предварительно изготовленными золотыми контактами, расстояние между которыми составляет 500 нм [11].

1.3.2 Полевое испарение золота с зондов СТМ и АСМ

Полевое испарение - индуцированный полем процесс, при котором происходит удаление атомов с поверхности за счет высокой напряженности поля ($2-5 \text{ В/Å}$), было впервые рассмотрено Мюллером и Тсонгом в 1969 году при разработке основ высоковакуумной ионно-полевой микроскопии (ИПМ) [43]. В это же время полевое испарение было проанализировано с точки зрения возможностей масс-спектрометрии ионов, возникающих при испарении (десорбции) ионов [44,45]. В этом случае, как и в ИПМ, электрическое поле с высоким потенциалом (десятки кВ) прикладывается к эмиттеру, форма которого представляет собой иглу с небольшим радиусом, на поверхности которой образуются крошечные "вискеры" [44]. Это обеспечивает возникновение сильного электрического поля, которое

приводит к ионизации атомов или молекул анализируемого образца, нанесенного на поверхность эмиттера [45]. Одно из основных отличий полевого испарения (десорбции) от других методов ионизации заключается в том, что для ионизации образца не требуется первичный пучок. Подчеркнем, что эти методы разработаны для полевой эмиссии, реализующейся в условиях высокого вакуума.

Полевое испарение материала с зонда СТМ в атмосферных условиях впервые наблюдалось в начале 90-х годов [12]. В работе использовался золотой зонд, к которому прикладывалось отрицательное импульсное напряжение 3 – 4 В. В качестве подложки использовались специально созданные монокристаллические «шарики» Au с широкими атомно-гладкими террасами (111). Гладкие террасы были необходимы для того, чтобы диагностировать мельчайшие изменения морфологии поверхности. В результате было обнаружено, что на поверхности атомно-гладких террас формируются небольшие золотые точки высотой 2 – 3 нм с латеральными размерами 15 – 20 нм (Рис. 1.13). Величина порогового потенциала, приложенного к зонду СТМ, составила 3,6 В. Исследования вероятности эмиссии от величины приложенного потенциала показали, что существует резкий порог по величине потенциала (Рис. 1.14). В пределах доли вольта вероятность эмиссии увеличивается от нуля до практически 100 %. Пороговое значение потенциала зависело от формы зонда и обычно варьировалось от 3,5 В до 4 В. Точки на поверхности формировались при приложении импульсов напряжения как положительной, так и отрицательной полярности, хотя в последнем случае порог был на несколько десятых вольта выше, чем в первом.



┌ 2000Å ─┐

Рисунок 1.13. а) Золотые точки, сформированные при приложении импульсов $-3,6$ В к зонду. Длительность импульса 600 нс. б) Массив из 150 точек, созданных импульсами длительностью $4,2 - 300$ нс на ступенчатой золотой поверхности [12].

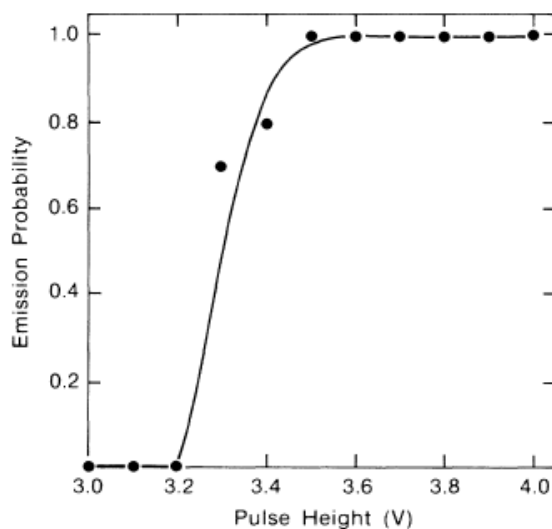


Рисунок 1.14. Вероятность эмиссии атомов золота с зонда СТМ в зависимости от напряжения. На графике показаны результаты примерно 100 испытаний (по 10 при каждом напряжении). Резкий порог виден примерно при 3,4 В [12].

Дополнительно исследовано [12], как изменяется пороговое напряжение при изменении условий туннелирования ионов (расстояния между зондом и поверхностью). Пороговые напряжения в зависимости от импеданса зазора в определенном диапазоне показаны на Рис. 1.15. Измеренная зависимость является линейной, указывая на то, что пороговое напряжение зависит только от импеданса зазора в этом диапазоне.

Импеданс туннелирования экспоненциально увеличивается с расстоянием, так что горизонтальная шкала на Рис. 1.15 соответствует расстоянию между зондом и поверхностью. Таким образом, линейная зависимость порогового напряжения от расстояния между зондом и поверхностью свидетельствует о том, что эмиссия возникает, когда приложенное поле достигает определенного критического значения. Импеданс зазора зависит от фактического расстояния между зондом и поверхностью, поэтому, если использовать фактическую высоту барьера, приблизительно равную работе выхода золота 4,3 эВ, можно определить верхний предел порогового поля, равный $0,4 \text{ В/\text{Å}}$, что является показателем критического поля для золота.

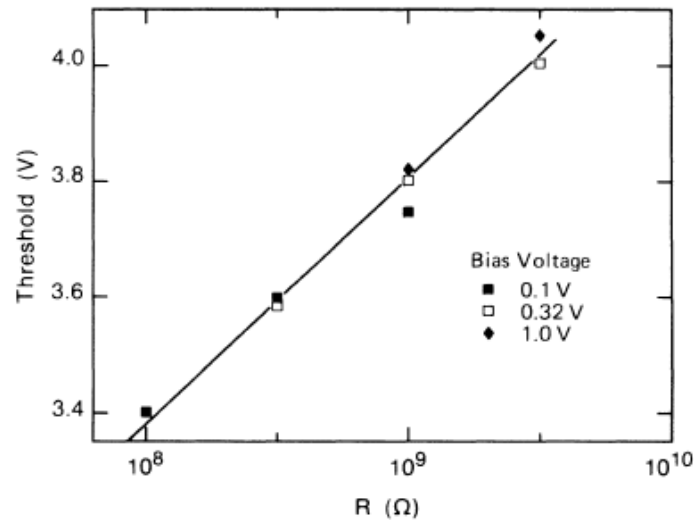


Рисунок 1.15. Пороговое напряжение как функция импеданса туннельного зазора. Каждая точка получается из пороговой кривой, показанной на Рис. 1.14 [12].

Приведенные выше результаты демонстрируют, что перенос золота индуцируется полем. Один из возможных механизмов – ионизация и последующее полевое испарение атомов зонда. На Рис. 1.16а и Рис. 1.16б схематически показано, как приложение электрического поля может сделать этот процесс энергетически выгодным для иона, испускаемого из металла. На Рис. 1.16а показана энергия связи атома Q_0 , энергия, необходимая для удаления иона из металла в отсутствие электрического поля.

Приложение электрического поля снижает энергию иона вне металла за счет создания потенциального барьера Q_c , известного как «Седло Шоттки» [46], через который ион может туннелировать. Можно получить выражение для высоты барьера Q_c , если рассмотреть простейшую возможную модель, в которой потенциальная энергия иона вне металла задается исключительно суперпозицией приложенного к металлу потенциала и потенциала изображения. Для этого случая потенциал $U(x)$ вне металла задается формулой

$$U(x) = -\frac{(N_e)^2}{4x} - N_e E_A x \quad \text{для } x > 0, \quad 1.21$$

где E_A - приложенное поле, $-(N_e)^2/4x$ - потенциал изображения. Тогда легко найти высоту барьера:

$$Q_c = Q_o - (N_e)^{3/2} E_A^{1/2}. \quad 1.22$$

Это хорошо известное выражение, полученное Мюллером для испарения с иглы в ионно-полевой микроскопии [43].

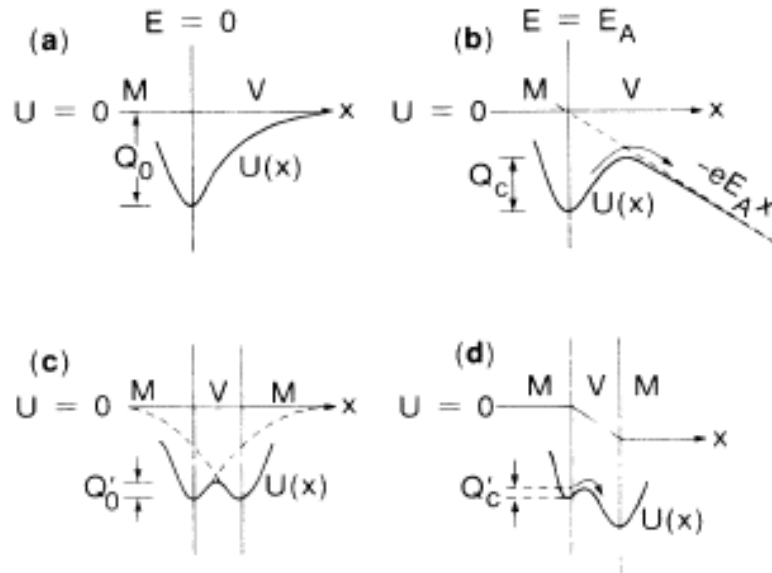


Рисунок 1.16. Упрощенные энергетические диаграммы иона на границе металл-вакуум. (а) Граница раздела металл-вакуум (М-V) без приложенного поля. Глубина щели - Q_0 . (б) Граница с приложенным полем E_A . Ион может снизить свою энергию, покидая металл, при условии, что он преодолет барьер высотой Q_c . (с) Структура металл-вакуум-металл с двумя подобными металлами и без приложенного поля. Высота барьера Q_0 значительно уменьшена по сравнению с $Q_{св}$. (д) Та же структура с приложенным полем. Q_c' , также уменьшается по сравнению с Q_c [12].

Возьмем энергию связи иона с поверхностью в виде

$$U_{be}(x) = Q_o e^{-kx}, k = 1 \cdot A^{-1}, x > 0. \quad 1.23$$

В этой простой модели полный потенциал $U(x)$ иона в зазоре, равный

$$U(x) = U_{im}(x) - Q_o(e^{-kx} + e^{-k(d-x)}) - N_e E_A x, \quad 1.24$$

рассчитан Гомером [13,47] для случая прямого ионного испарения.

Для положительного иона $Q_o = \lambda + \sum_n I_n - N\phi$ где λ - теплота испарения нейтрального атома, $\sum_n I_n$ - полный потенциал ионизации, а ϕ - работа выхода электрона. Для отрицательного иона $Q_o = \lambda + N\phi - \sum_n A_n$ где, $\sum_n A_n$ - полное электронное сродство [48]. Q_o обычно составляет порядка 5 – 10 эВ. В случае золота $\lambda = 3.8 \text{ eV}$, $\phi = 4.3 \text{ eV}$, $I_1 = 9.22 \text{ eV}$ и $A_1 = 2.3 \text{ eV}$, так что $Q_o = 8,7 \text{ эВ}$ для однозарядного положительного иона и $Q_o = 5,8 \text{ эВ}$ для однозарядного отрицательного иона [49,50]. Термически активированное испарение происходит, когда Q_c составляет порядка нескольких $k_B T$. Эта простая модель предсказывает пороговые поля в 2 - 7 В/Å для $Q_c = 5 - 10 \text{ eV}$ [51], которые наблюдаются в ионно-полевой микроскопии (ИПМ). В этом случае для золота эмиссия одно- и двухзарядных положительных ионов наблюдается при полях около 3,5 В/Å.

Критические пороговые поля, которые были измерены при полевом испарении золота с зонда СТМ [12], существенно ниже этих значений, поскольку измерения в ИПМ относятся к изолированным (дистанцированным) зондам. Когда же две поверхности расположены в непосредственной близости, барьер для испарения снижается, поскольку атомные потенциалы начинают перекрываться, как показано на Рис. 1.16с и Рис. 1.16d. Потенциал изображения от второй поверхности также способствует этому снижению. Этот эффект аналогичен уменьшению эффективной высоты барьера для туннелирования электронов, рассчитанному Лэнгом для двух поверхностей в непосредственной близости [52]. Чтобы оценить эффект второго электрода, рассматривается модель, аналогичная приведенной выше, где следует рассмотреть одномерную задачу и использовать классические потенциалы изображения. Необходимо добавить потенциал для учета дополнительного химического связывания иона с металлом. Для электродов, расположенных в точках $x = 0$ и $x = d$, потенциал изображения можно приблизительно записать как

$$U_{im} = -\frac{e^2}{d} \left[(\ln 2 - 1) + \left[\frac{x-d/2}{d} \right]^2 + \frac{d^2}{d^2 - 4(x-d/2)^2} \right], \quad 0 < x < d. \quad 1.25$$

Для $d = 5 \text{ \AA}$ получается, что Q'_o , высота барьера для $E_A = 0$, определяется как $Q'_o = Q_o - U(x = d/2) = 0.85Q_o = 2 \text{ эВ}$. Таким образом барьер значительно уменьшается. Величина изменения зависит от модели и расстояния между зондом и поверхностью и всегда представляет собой некоторое уменьшение высоты барьера. Эта модель предсказывает критические поля в диапазоне $1 - 3 \text{ В/\AA}$ для $Q_o = 5 - 10 \text{ эВ}$, что примерно в 2 раза меньше, чем ожидалось для случая изолированного зонда. Однако предложенная модель не полностью объясняет наблюдаемые авторами низкие пороговые поля. В этой модели не учтены эффекты обмена, корреляции и экранирования, которые необходимо учитывать на меньших расстояниях [48,52].

Можно ожидать, что при полевым испарении перенос будет происходить в основном от иглы к подложке, поскольку поле достигает максимального значения непосредственно на конце острия зонда. Такое направление переноса от иглы к подложке обычно наблюдается для импульсов как положительной, так и отрицательной полярности. Поэтому эти результаты не согласуются с механизмом индуцированного тока, вызванного полем, при котором направление переноса атомов должно меняться на противоположное при изменении направления тока. Альтернативное объяснение полевого испарения может состоять в том, что образование золотых точек происходит в результате механического контакта между зондом и образцом. Такой контакт может быть инициирован внезапным увеличением электростатической силы, связанной с импульсом напряжения. Однако авторы [12] полагают, что этот механизм маловероятен из-за инертности зонда и очень малого механического импульса, передаваемого импульсами длительностью 10 нс . Кроме того, в области, окружающей золотую точку, нет видимого искажения или

истощения материала, как можно было бы ожидать, если бы материал вытягивался из подложки.

Представленный выше механизм полевого испарения может объяснить некоторые ранее опубликованные результаты модификации поверхности зондом СТМ [53,54,55]. Например, если вместо золотого зонда используется зонд из тугоплавкого металла (например, из вольфрама), то обнаруживается, что импульсы напряжения чаще всего создают ямки на поверхности образца золота вместо возвышенностей. Такой эффект «ямок» также наблюдался другими авторами [54,55] и объяснялся взрывным испарением в результате повышения температуры, вызванного высокой плотностью тока [54]. Однако расчеты ставят под сомнение эту гипотезу [56]. Авторы [12] полагают, что ямки образуются в результате локального полевого испарения золотой подложки. Поскольку порог полевого испарения у золота значительно ниже, чем у большинства тугоплавких материалов ($3,5 \text{ В/Å}$ в экспериментах ИПМ для золота по сравнению с $5,7 \text{ В/Å}$ для вольфрама [57]), сильное поле с большей вероятностью вытянет атомы с поверхности золотой подложки, чем из вольфрамового зонда. Можно ожидать, что часть золота, удаленного с подложки, переносится на зонд. При повторяющихся импульсах золото должно в какой-то момент испариться с острия обратно на поверхность, что приведет к случайному образованию холмика, который наблюдали авторы [56].

Предполагается [12], что процесс осаждения с зонда СТМ в атмосферных условиях нельзя полностью объяснить явлением полевого испарения, поскольку нагрев зонда током полевой эмиссии также может приводить к инициализации осаждения. Ток полевой эмиссии возникает при гораздо более низком пороге поля, чем поле испарения. Для золотого зонда ток полевой эмиссии становится значительным уже при поле $0,6 \text{ В/Å}$ [51]. Высокий ток полевой эмиссии может нагреть острие зонда СТМ и привести к его плавлению и стеканию материала с зонда. Это может объяснять, почему осаждение золота с зонда стабильно, несмотря на постоянную

потерю материала. Плавление и стекание материала зонда может поддерживать приток атомов к концу зонда для предотвращения затупления зонда во время испарения. Стоит отметить, что экспериментальные наблюдения показали, что более стабильное осаждение осуществляется при отрицательном смещении на зонде [51].

Интересные результаты были также получены при осаждении золота с зонда АСМ, работающего в вакууме [13]. Оказалось, что полевое испарение золота зависит не только от знака потенциала, но и типа подложки, на которую осаждается материал. При использовании изолирующей подложки (SiO_2/Si) испарение золота сопровождается линейным ростом порогового потенциала, приложенного к зонду АСМ, который достигает при толщине SiO_2 в 10 нм значения -35 В при отрицательном потенциале и $+70$ В - при положительном знаке. Найдено, что в этом случае величина критического поля составляет $2,5$ В/Å для положительной полярности и $1,3$ В/Å для отрицательной полярности потенциала на зонде. Предполагается, что существенный рост порогового поля для испарения золота с зонда АСМ на изолирующую подложку связан с меньшим вкладом в испарение силы изображения поверхности оксида по сравнению с вкладом силы изображения от проводящей подложки, когда критическое поле составляет всего $0,4$ В/Å [12].

С прикладной точки зрения, однако, при создании проводящих наноструктур зондом СТМ или АСМ, важнейшим является вопрос, связанный с разогревом острия зонда эмиссионными токами. Если, как и в случае DPN технологии (см. раздел 1.3), полевой разогрев приводит к плавлению металла зонда, то его дальнейший перенос на поверхность в атмосферных условиях должен сопровождаться окислением металла. Однако золото не окисляется на воздухе, поэтому тепловой вклад в его испарение с зонда СТМ трудно оценить. Дополнительных сведений в литературе, касающихся возможного окисления (или его отсутствия) при полевым испарении других металлов с зондов АСМ и СТМ на воздухе, нет.

1.4 Измерение и изменение электронных свойств поверхности зондом АСМ

Измерение электронных свойств поверхности зондом атомно-силового микроскопа является чрезвычайно актуальным при создании функциональных наноструктур [58-69]. Для регистрации поверхностного потенциала применяется двухпроходная методика [59-63], называемая кельвиновской сканирующей зондовой микроскопией (КСЗМ) [62]. Суть двухпроходной методики заключается в следующем: регистрация рельефа осуществляется на первом этапе (Рис. 1.17). Далее, при использовании уже полученного распределения рельефа зонд перемещается вдоль поверхности на заданном расстоянии (обычно несколько десятков нанометров), при этом на зонд прикладывается потенциал $U_0 + U_1 \sin(\omega t)$ (Рис. 1.18).

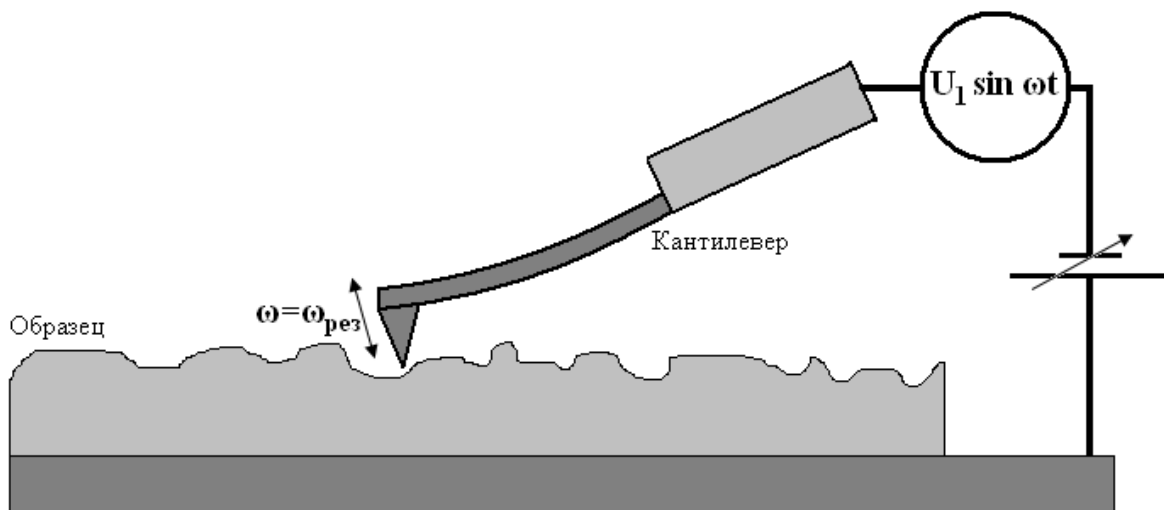


Рисунок 1.17. Схема измерения поверхностного потенциала в кельвин-моде.

В результате суммарный потенциал между зондом и поверхностью в точке (x, y) равен $U = U_0 - \varphi(x, y) + U_1 \sin(\omega t)$, где $\varphi(x, y)$ – разность работ выхода материала зонда и поверхности (поверхностный потенциал) в точке (x, y) . Сила электрического взаимодействия между зондом и поверхностью при таких условиях пропорциональна $U^2 \frac{\partial C}{\partial z}$, где C – емкость

конденсатора, образованного поверхностью зонда и поверхностью. Таким образом, такая сила выражается как:

$$F_z = - \left[\frac{1}{2} \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2} U_1^2 \right) + (U_0 - \varphi(x, y)) U_1 \sin(\omega t) - \frac{1}{4} U_1^2 \cos(2\omega t) \right] \times \frac{\partial C}{\partial Z}. \quad 1.26$$

Из 1.26 следует, что сила F_z при $\omega = 0$:

$$F_z(\omega = 0) = - \left[\frac{1}{2} \times \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2} U_1^2 \right) \right] \times \frac{\partial C}{\partial Z}. \quad 1.27$$

F_z на частоте, равной частоте переменной составляющей, поданной на зонд:

$$F_z(\omega) = [(U_0 - \varphi(x, y)) U_1 \sin(\omega t)] \times \frac{\partial C}{\partial Z}. \quad 1.28$$

И F_z на удвоенной частоте, равной удвоенной частоте переменной составляющей, поданной на зонд:

$$F_z(2\omega) = \left[\frac{1}{4} U_1^2 \sin(2\omega t) \right] \times \frac{\partial C}{\partial Z}. \quad 1.29$$

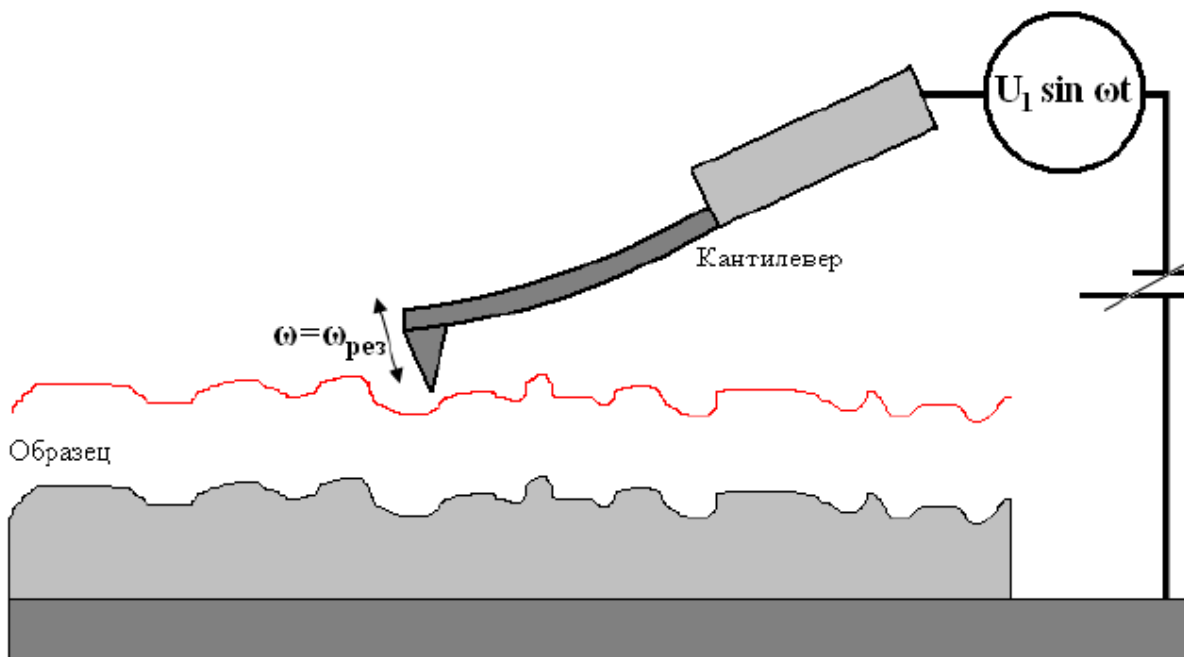


Рисунок 1.18. Схема движения зонда на втором проходе.

1.4.1 Кельвин-мода

Из 1.28 следует, что при приложении на зонд потенциала $U_0 + U_1 \sin(\omega t)$, и при частоте ω , равной резонансной частоте колебаний кантилевера, силу взаимодействия можно занулить, если U_0 приравнять к $\varphi(x, y)$ в каждой точке поверхности (Рис. 1.19) [70-73].

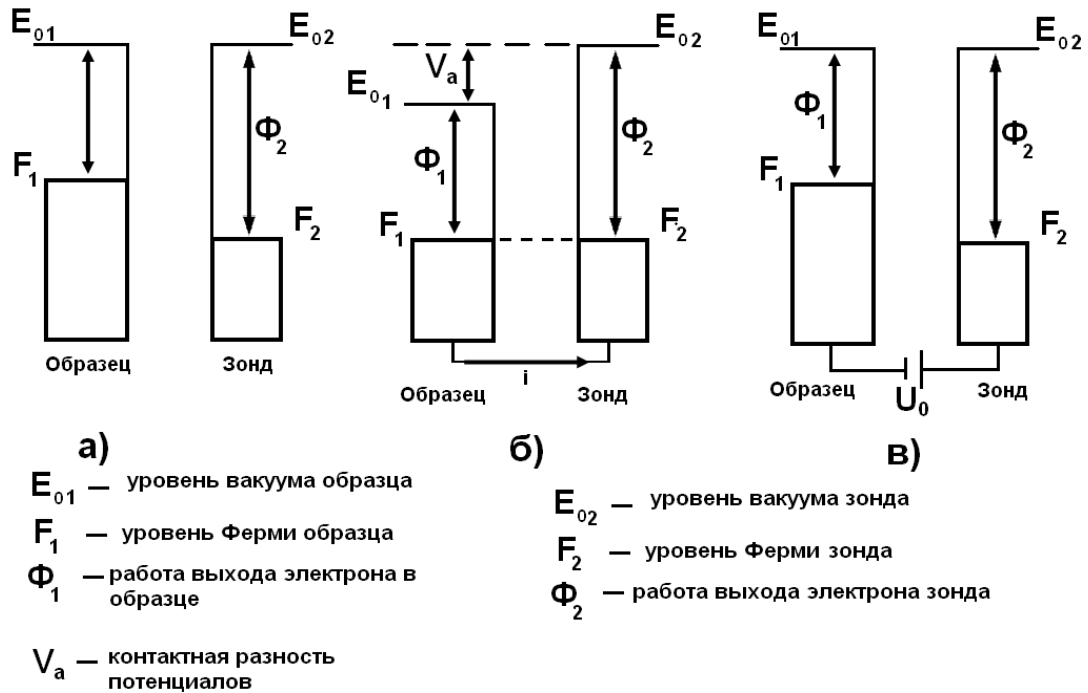


Рисунок 1.19. Схематическое изображение уровней энергии системы зонд АСМ - поверхность образца в разных состояниях: а) зонд АСМ и поверхность изолированы, б) зонд и поверхность находятся на расстоянии в несколько нанометров, в) к системе применен потенциал U_0 , равный контактной разности потенциала зонда и поверхности.

1.4.2 Классический метод Кельвина

Классический метод Кельвина позволяет определять работу выхода исследуемого образца и лежит в основе принципа работы Кельвиновской сканирующей зондовой микроскопии. Поверхность колеблющегося электрода и поверхность исследуемого образца можно представить как конденсатор с периодически изменяющейся емкостью $C(t)$ (Рис. 1.20).

Заряд в конденсаторе равен $q = C(t) \cdot U_{diff}$, где U_{diff} – контактная разность потенциалов (разность работ выхода) исследуемого образца и колеблющегося электрода. Ток, возникающий в системе, равен $\frac{dq}{dt} = \frac{dC(t)}{dt} \cdot U_{diff}$. Усилитель настроен на сигнал, частота которого совпадает с частотой колебания электрода. Постоянное напряжение V (Рис. 1.20) изменяется до тех пор, пока измеряемый ток не станет равен нулю.

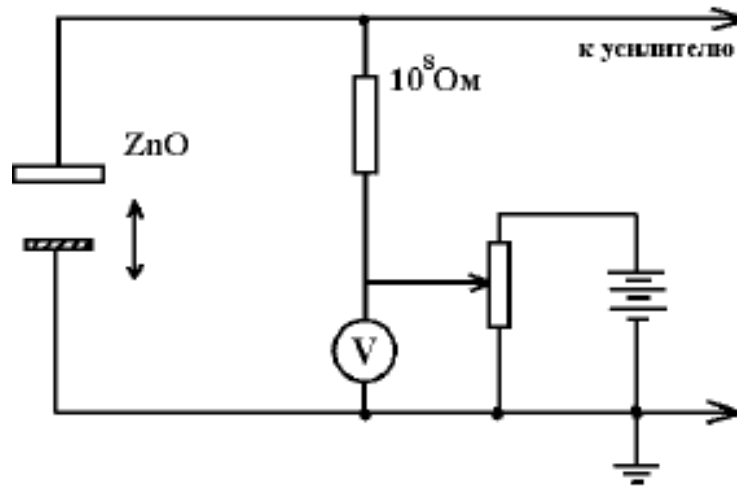


Рисунок 1.20. Схема измерения работы выхода по методу Кельвина.

Напряжение V , соответствующее нулевому значению тока, равно противоположному по знаку КРП ($V = -U_{diff}$).

1.4.3 Поверхностный потенциал

Рассмотрим поверхность полупроводника при наличии внешнего электрического поля.

Вычислим электрическое поле от расположенной на некотором расстоянии от поверхности полупроводника бесконечной плоскостью с поверхностной плотностью заряда σ (Рис. 1.21.). Известно, что электрическое поле равно $E = \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{qN_M}{2\epsilon\epsilon_0}$. Отсюда полагая $\epsilon \sim 10$ и $E = 10^6 \div 10^7 \text{ В/см}$, получаем $N_M = 10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Следовательно, в экранировке принимают участие $10^{12} \div 10^{13}$ свободных или фиксированных зарядов на

единицу площади. В полупроводниках глубина проникновения поля составляет десятки и сотни ангстрем. Проникающее электрическое поле меняет распределение свободных носителей заряда. Это явление называется эффектом поля. Поскольку заряд свободных носителей распределен в пространстве приповерхностного слоя, то эта область (область поверхностного заряда (ОПЗ)) не является электронейтральной. Наличие электрического поля $E(x)$ в ОПЗ меняет потенциальную энергию электрона в этой области. Очевидно, изменение потенциальной энергии равно $U(x) - U(\infty) = \int_x^\infty E(x)dx$, где $U(\infty)$ – потенциальная энергия в нейтральном объеме полупроводника. Электростатическим потенциалом называется разность потенциалов между квазинейтральным объемом и произвольной точкой ОПЗ $\Psi = \frac{1}{q} \int_x^\infty E(x)dx$. Электростатический потенциал на поверхности полупроводника ψ_s называется поверхностным потенциалом.

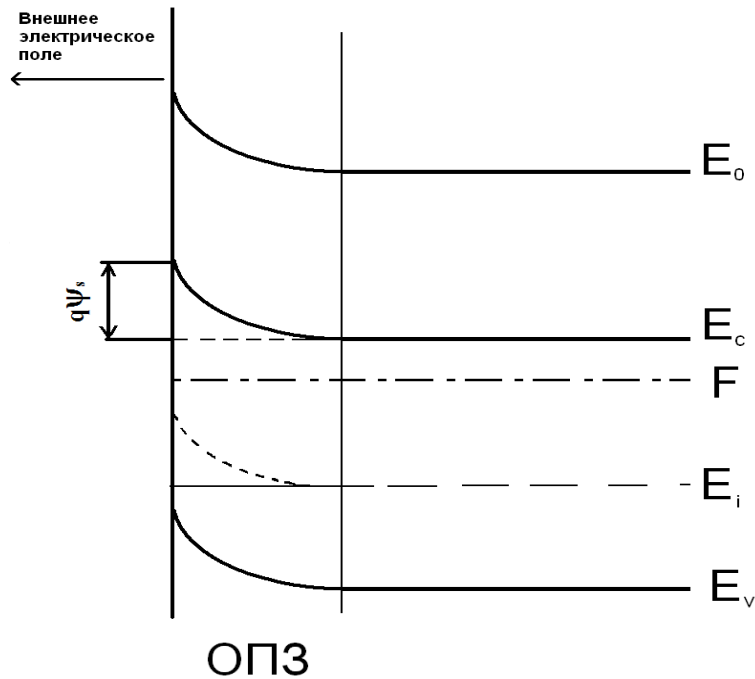


Рисунок 1.21. Зонная диаграмма приповерхностной области полупроводника n-типа.

1.5 Выводы к Главе 1 и постановка задач исследования

Анализ литературных данных показал, что зависимость роста толщины оксида от величины приложенного потенциала аппроксимируется линейной функцией [5], которая соответствует классической модели окисления. В то же время степенная и логарифмическая кинетика роста анодного оксида могут соответствовать как классической модели ионно-управляемого дрейфа по Вагнеру [6], так и квантовой модели электронно-лимитированного транспорта по Мотту и Фромхольду [7,9]. Таким образом, в большинстве известных статей демонстрируется высокая погрешность (25-45%) измерений высоты областей локального анодного окисления, что не позволяет выявить особенности ЛАО при малых значениях толщины оксидных пленок.

В технологии DPN термический перенос металла с зонда АСМ осуществляется за счет его расплава на зонде, в результате чего осаждаемый металл окисляется на воздухе, и сопротивление становится неприемлемо большим. Другой способ – полевое испарение с зондов АСМ или СТМ при приложении небольшого потенциала к зондам исследован только для Au, которое не окисляется на воздухе [12,13]. Возможность создания высокопроводящих наноструктур этим методом хотя и не очевидна, является привлекательной. Предполагается, что этот вопрос может быть решен при реализации полевого испарения окисляющегося на воздухе металла, например, *In* и сравнения сопротивления полученных структур с созданными при жидком переносе *In* с нагретого зонда АСМ по технологии DPN, когда осаждается оксид индия [11].

Имеющиеся в литературе сведения о методике изменения поверхностного потенциала зондом АСМ носят лишь качественный характер [15]. Поэтому для понимания возможностей этого метода и его дальнейшего использования требуется определение количественной зависимости изменения поверхностного потенциала от приложенного

между зондом и поверхностью потенциала, его влиянии на электронные свойства поверхности и временную стабильность.

В результате анализа литературных данных представляется целесообразным решить следующие задачи:

- Исследовать начальные стадии окисления зондом АСМ в зависимости от величины отрицательного потенциала, приложенного к зонду, и толщины исходного оксида при использовании широких атомно-гладких террас Si(111) с предельно возможной на сегодняшний день шероховатостью поверхности в 0,08 нм, ранее разработанных в Институте физики полупроводников СО РАН;

- Изучить возможность реализации полевой десорбции индия с зонда АСМ в атмосферных условиях при приложении к зонду положительного/отрицательного потенциала для формирования высокопроводящих металлических нанопроволок на поверхности полупроводника;

- Провести анализ зависимости изменения поверхностного потенциала полупроводника от приложенного потенциала на зонде АСМ с использованием режима кельвиновской сканирующей зондовой микроскопии. Исследовать возможность влияния изменения поверхностного потенциала на электрофизические свойства гетероструктуры.

ГЛАВА 2 ЛОКАЛЬНОЕ АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УЛЬТРА-ШИРОКОЙ АТОМНО-ГЛАДКОЙ ТЕРРАСЫ Si(111) ЗОНДОМ АСМ

2.1 Приготовление ультра-широкой атомно-гладкой террасы Si(111)

Технология приготовления ультра-широкой, так называемой, атомно-гладкой террасы Si(111) в условиях сублимации в сверхвысоком вакууме была ранее разработана в Институте физики полупроводников [74,75]. Анализ морфологии такой поверхности в АСМ, который будет представлен ниже, показывает, что ее атомная гладкость (шероховатость) определяется кластерами адатомов, возникающими при охлаждении поверхности Si ниже 830°C вследствие реализации сверхструктурного фазового перехода Si(111)-1×1 в Si(111)-7×7 [76]. Эти «гладкие» поверхности с контролируемой атомной шероховатостью, зависящей от скорости охлаждения образца после отжига и не превышающей 0,05÷0,08 нм, являются перспективными для решения метрологических задач при развитии нанотехнологий, например, визуализации моноатомных ступеней оптической микроскопией [77]. В настоящей работе эти поверхности были необходимы для детального изучения механизма локального анодного окисления (ЛАО).

Исходные образцы Si(111) размером 8×1,1×0,3 мкм³ обезжиривались кипячением в петролейном эфире и ультразвуковой очисткой в изопропиловом спирте. Затем поверхность образца подвергалась ионному травлению низкоэнергетичными ионами Ar⁺ (5 кэВ) под малыми углами (<10°) в течение 10-100 минут (Рис. 2.1).

В результате воздействия ионов аргона на поверхности образца формировалась лунка глубиной 0,5-3 мкм и диаметром 0,5-1 мм, зависящим от режима травления. Далее образец устанавливался в держатель сверхвысоковакуумного отражательного электронного микроскопа (СВВ ОЭМ), где производился его отжиг при температуре выше 1300°C, сопровождающийся быстрой сублимацией Si, а затем длительный отжиг (8-10 часов) при температуре 1000°C. В процессе отжигов с поверхности удалялся аморфный слой кремния, возникающий при облучении ионами, и

формировалась ультра-широкая атомно-гладкая терраса Si(111) (Рис. 2.1в). Затем образец достаточно быстро, со скоростью $400^{\circ}\text{C}/\text{с}$, охлаждался в камере СВВ ОЭМ до комнатной температуры, и осуществлялся его перенос на воздух.

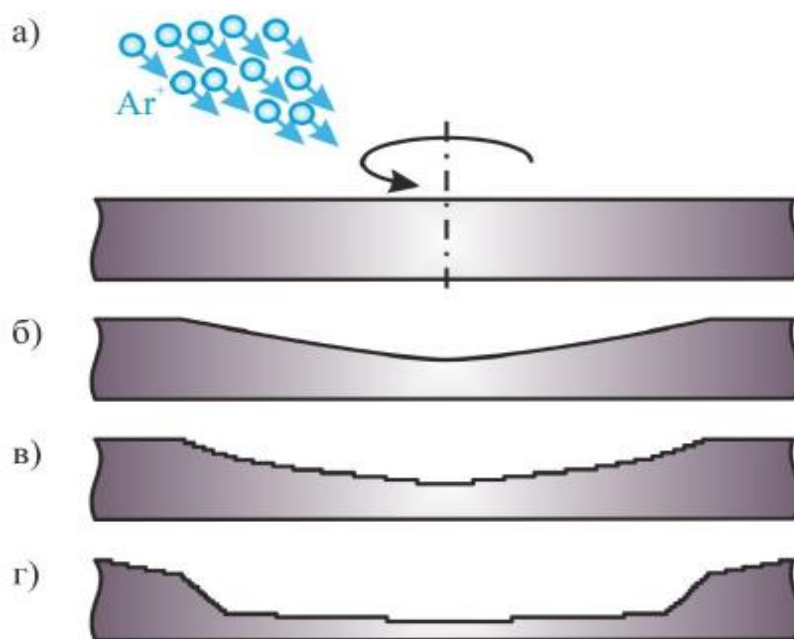


Рисунок 2.1. Схема процесса создания ультра-широкой атомно-гладкой террасы в сечении образца. а) исходное сечение образца Si(111), б) образец с лункой после травления ионами Ar^+ , в) рельеф лунки на начальной стадии отжига в колонне СВВ ОЭМ, г) рельеф лунки после продолжительного отжига [75].

АСМ-изображение полученной атомно-гладкой террасы после выноса на воздух представлено на Рис. 2.2а. Видно, что ее размер составляет ~ 90 мкм. Из-за очень большого размера террасы, контраст АСМ-изображения трудно выровнять, вследствие чего на нем возникают темные полосы, не отражающие реальную атомную гладкость террасы. Этот артефакт легко проверяется поворотом образца на 90° , при котором полосы на АСМ-изображении не изменяют своего направления.

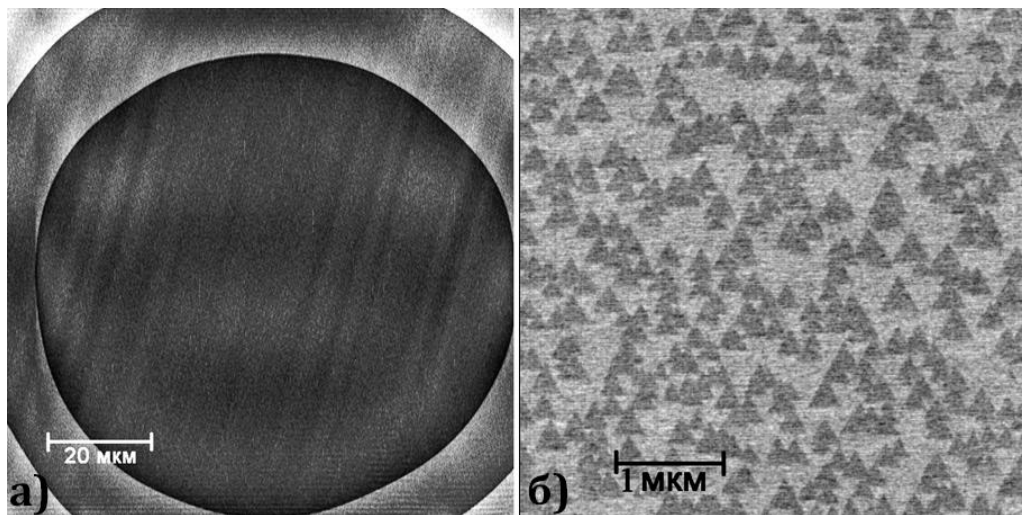


Рисунок 2.2. а) 100×100 мкм² АСМ-изображение поверхности Si(111), б) увеличенное АСМ-изображение Si(111).

На Рис. 2.2б представлено увеличенного масштаба АСМ-изображение центральной части атомно-гладкой террасы. На изображении хорошо видны темного контраста (следовательно, углубленные) треугольные области со структурой 7×7 , возникающей при охлаждении образца в СВВ ОЭМ, и вышележащие области светлого контраста, где сосредоточены кластеры адатомов. Эти кластеры формируются из равновесных адатомов, существующих на террасе при высокой температуре в количестве $\sim 0,2$ монослоя [78-80]. При охлаждении они становятся избыточным для поверхности со структурой Si(111)- 7×7 и не успевают встроиться в далеко расположенную ступень (при размере террасы в 90 мкм), таким образом формируя на поверхности множественные кластеры (светлые участки) [81]. Структура кластеров и динамика их образования была ранее подробно исследована с помощью СТМ [82]. В результате неполной трансформации структуры поверхности террасы Si(111)- 1×1 в Si(111)- 7×7 при быстром охлаждении образца, атомная шероховатость террасы, связанная с образованием кластеров, становится равной 0,08 нм, и может быть измерена в АСМ по глубине залегания темных треугольных островков со структурой (7×7).

2.2 Полевая зависимость локального анодного окисления атомно-гладкой террасы Si(111)

В силу неясности механизма ЛАО, причины которой обсуждались в Главе 1, мы предположили, что использование широкой атомно-гладкой террасы Si(111) с минимально возможной шероховатостью обеспечит повышение точности измерений и также позволит уточнить полевую зависимость высот точек ЛАО от приложенного потенциала.

Ранее было установлено, что при локальном анодном окислении поверхности кремния объем формирующегося оксида примерно в три раза больше объема исходного кремния [4]. Поскольку высота оксидных точек на начальных стадиях не превышает 2 нм, то для выявления особенностей их начального роста необходимо обеспечение погрешности измерения не хуже 0,1-0,2 нм. Это может быть реализовано только при использовании поверхности с шероховатостью менее 0,1 нм. Кроме того, с целью максимального повышения точности измерений высоты точек ЛАО, в экспериментах предполагалось создание массивов точек ЛАО-(10x10) с расстоянием между ними в несколько микрометров. Выполнить все эти условия можно было при использовании широкой атомно-гладкой террасы Si(111) площадью не менее 100 мкм² и среднеквадратичной шероховатостью, не превышающей 0,08 нм (Рис. 2.2б).

В атмосферных условиях, как известно, поверхность Si(111) покрывается естественным оксидом, толщина которого определяется временем выдержки на воздухе. При малых временах, не превышающих несколько часов, его толщина по данным высокоразрешающей электронной микроскопии составляет ~0,7 нм [77,83], который представляет собой бислоем оксида, формирующийся из бислоя Si на поверхности (111). Существование двумерного свободного (freestanding) бислоя оксида с толщиной около 0,7 нм было также показано в [84].

На Рис. 2.3а представлено изображение восьми массивов точек ЛАО – (10×10), созданных на поверхности Si(111) с естественным оксидом

толщиной $\sim 0,7$ нм, при варьировании потенциала V на зонде АСМ в интервале от -1 В до -11 В относительно поверхности с шагом $0,5$ В. Эксперименты проведены при одинаковых значениях влажности (45%) и температуры (22°C).

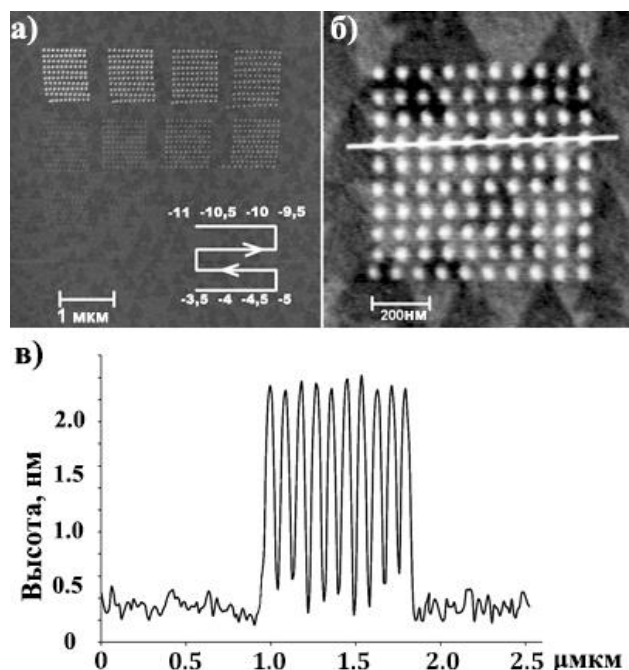


Рисунок 2.3. а) Топографическое АСМ-изображение поверхности Si(111) с массивами островков ЛАО-(10×10), созданными при вариации отрицательного потенциала на зонде АСМ, б) увеличенное АСМ-изображение отдельного массива точек ЛАО, полученного при -9 В. Темные треугольные области – углубления со структурой (7×7) на исходной поверхности. Светлые области – кластеры адатомов, возникающие при закалке поверхности. в) профиль рельефа поверхности в массиве ЛАО вдоль белой линии, показанной на рисунке б).

При этом латеральный размер точек ЛАО хотя и зависел от V , но в данном случае не превышал 50 нм.

На Рис. 2.3б показано увеличенное изображение отдельного массива точек ЛАО, созданного при $V = -9$ В, а на Рис. 2.3в - профиль вариации его рельефа (высот точек ЛАО). Из вариации высот в массиве из 100 точек ЛАО

можно определить характерную для соответствующего потенциала $V = -9$ В высоту массива ЛАО h путем простого усреднения по высоте всех точек.

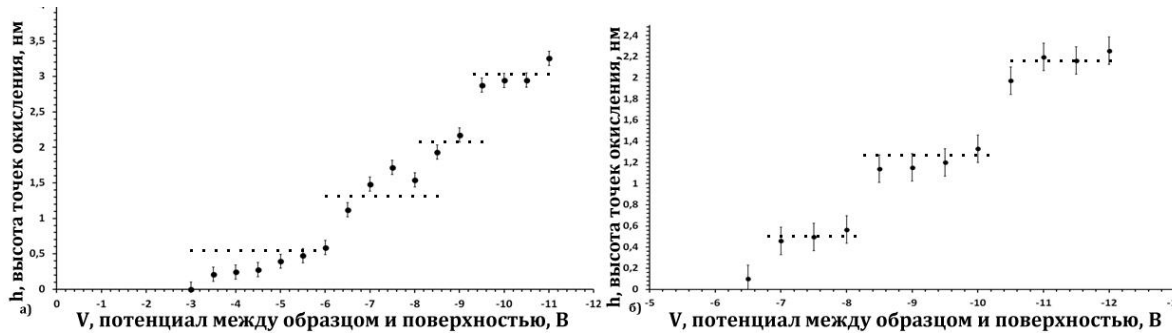


Рисунок 2.4. а) Зависимость высоты массивов точек ЛАО от потенциала между зондом и поверхностью с естественным оксидом толщиной 0,7 нм, б) Зависимость высоты точек ЛАО от потенциала для поверхности с анодным оксидом толщиной 1,7 нм.

Такой подход по уменьшению погрешности при измерении высоты точек ЛАО необходим для получения точной зависимости $h(V)$, характеризующей процесс ЛАО. Полученные зависимости высоты массивов ЛАО h от потенциала V представлены на Рис. 2.4 для двух состояний исходной поверхности Si(111): с естественным оксидом при его толщине $\sim 0,7$ нм (Рис. 2.4а) и предварительно окисленной в KNO_3 до толщины 1,7 нм (Рис. 2.4б).

В первом случае, когда исходная поверхность содержит треугольные ямки глубиной 0,08 нм, зависимость $h(V)$ обнаруживает ступенчато-сглаженный характер, приближаясь к линейной, наблюдаемой ранее [4] в отсутствие контроля шероховатости поверхности. Однако в нашем случае отчетливо видно, что на каждое приращение высоты массива ЛАО в $\sim 0,7$ нм требуется увеличение отрицательного потенциала примерно на -3 В. Очевидно, что имеющаяся исходная шероховатость поверхности в 0,08 нм оказывает наибольшее влияние на разброс по высоте точек ЛАО в массиве при росте первых трех слоев на быстро охлажденной ультра-широкой

поверхности Si(111) с естественным оксидом толщиной $\sim 0,7$ нм. Однако ярко выраженный ступенчатый характер зависимости $h(V)$ с периодом по высоте в 0,7 нм, соответствующим толщине одного бислоя оксида, но слегка уменьшающимся значением потенциала V до -2,5 В на один бислой, наблюдается при окислении через более толстый исходный слой оксида в 1,7 нм (Рис. 2.4б). Это уменьшение, по-видимому, связано с общим ростом упругих напряжений в границе раздела Si/исходный оксид и зоне роста точек ЛАО при увеличении толщины исходного оксида и их влиянием на величину потенциала, инициирующего процесс ЛАО. Однако данный вопрос требует дальнейших исследований. Отметим, что погрешность в оценке приращения потенциала V на бислой по зависимости на Рис. 2.4б оставляет $-3 \text{ В} \pm 0,25 \text{ В}$, а погрешность в определении высоты точек ЛАО составляет менее 10 %.

Тот факт, что оксид при анодном окислении зондом АСМ растет бислоями, подтверждает фундаментальный слоевой механизм его роста на поверхности Si(111) независимо от способа окисления. Ранее ступенчатое увеличение толщины оксида от времени было обнаружено при росте естественного оксида [85]. Более того, как указывалось выше, свободный бислой оксида может формироваться на графене. Слоевого механизма роста термического оксида был также показан с помощью фотоэлектронной спектроскопии в [86] и в настоящее время считается хорошо установленным. Однако для анодного окисления ступенчатая зависимость $h(V)$ получена впервые. Найденная нами величина потенциала в -3 В, инициирующая окисление каждого бислоя кремния, коррелирует с известной разницей положения краев зон на границе раздела оксид-кремний $\sim 3,2$ эВ (band offset) и прямо указывает на реализацию квантового механизма Мотта (туннелирование электрона) как лимитирующего окисления фактора. В соответствии с недавними первопринципными расчетами величина барьера на границе раздела Si/SiO₂ составляет 3,3 эВ [87]. Подтверждением этому служит также значение начального потенциала

в -3 В для окисления поверхности с естественным оксидом (Рис. 2.4а), толщина которого, как было показано ранее в [83], при выдержке широкой террасы на воздухе в течении нескольких часов составляет $\sim 0,7$ нм, что равно толщине одного бислоя оксида, формирующегося из бислоя кремния при ориентации Si(111).

2.3 Выводы к Главе 2

1. Впервые показано, что окисление поверхности Si(111) под зондом АСМ носит ступенчато-слоевой характер с высотой ступени $\sim 0,7$ нм, соответствующей бислою оксида, формирующегося из бислоя кремния.
2. Ступенчато-слоевой рост оксида при анодном окислении зондом АСМ сопровождается необходимостью увеличения отрицательного значения потенциала на -3 В на каждый последующий бислой, соответствующего потенциальному барьеру на границе Si-SiO₂ (band offset), что подтверждает модель электронно-лимитированного транспорта по Мотту для анодного окисления кремния (111).
3. Использование атомно-гладких поверхностей Si(111) с шероховатостью не хуже, чем $0,08$ нм при окислении зондом АСМ позволяет уменьшить разброс по высоте создаваемых областей ЛАО до менее 10 %.

ГЛАВА 3 СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Si(111) ПРИ ПОЛЕВОМ ИСПАРЕНИИ ИНДИЯ С ЗОНДА

3.1 Термическое напыление индия на зонд АСМ

В качестве металла для формирования проводящих наноструктур на поверхности Si(111) зондом АСМ использовался обладающий высокой смачиваемостью индий (температура плавления 156,6°C) чистотой 99,999 %. Индий наносился на зонд методом термического напыления. Контроль толщины наносимого индия осуществлялся по средствам использования маски с круглым отверстием диаметром 6 мкм, располагаемой на расстоянии 2 мкм от вершины зонда АСМ (Рис. 3.1б), что позволяло наносить индий локально, только на острие зонда. Структура зонда АСМ, изготовленного из монокристаллического Si, до (Рис.3.1а) и после (Рис.3.1в) напыления индия контролировалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в микроскопе JEM - 4000EX при ускоряющем напряжении 400 кВ. ПЭМ-изображения на Рис. 3.1а и Рис. 3.1в показывают, что нанесенный слой индия имеет поликристаллическую структуру.

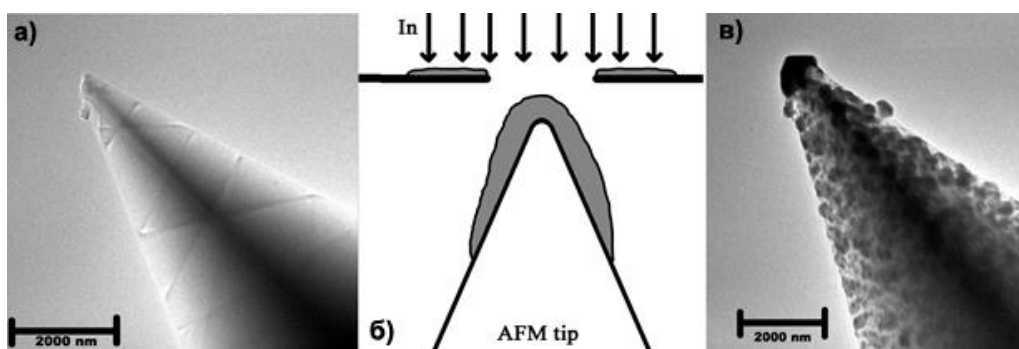


Рисунок 3.1. а) и в) ПЭМ-изображения острия АСМ зонда до (а) и после (в) напыления слоя *In* 120 нм). б) Схема напыления индия на острие АСМ зонда.

В процессе термического напыления индия на зонд АСМ использовалась паромасляная вакуумная установка с ловушками жидкого

азота [88,89]. Одна азотная ловушка располагалась на форвакуумной линии, а вторая, основная, ловушка размещалась над паромасляным высоковакуумным насосом. Стенки колпака установки охлаждались путем прокачки жидкого азота по трубке. Рабочий вакуум в процессе напыления индия составлял $3 \cdot 10^{-7}$ Торр. Термическое испарение индия осуществлялось из молибденовой лодочки. Площадь испарителя составляла 9 см^2 , а расстояние между испарителем и подложкой равнялось 10 см. Скорость напыления индия составляла 300 нм/мин, толщина индия после напыления варьировалась от 80 нм до 200 нм.

Весь технологический процесс напыления индия на зонд АСМ происходил следующим образом. Сначала прогревали подложку (зонд) при 120°C 30 мин в режиме высоковакуумной откачки. Затем снижали температуру до 90°C и напыляли термостойкие подслои: хром и никель по 30 нм каждого, которые были необходимы для обеспечения высокой адгезии индия на поверхности кремниевого зонда. Температура плавления этих элементов составляет 1907°C и 1453°C , соответственно, а в виде сплава не менее 1400°C . Осаждение хрома и никеля проводили из ванадиевых лодочек термическим методом. После нанесения подслоев температуру подложки снижали до 40°C и напыляли индий различной толщины. Зонды с различной толщиной напыленного индия показаны на Рис. 3.2.

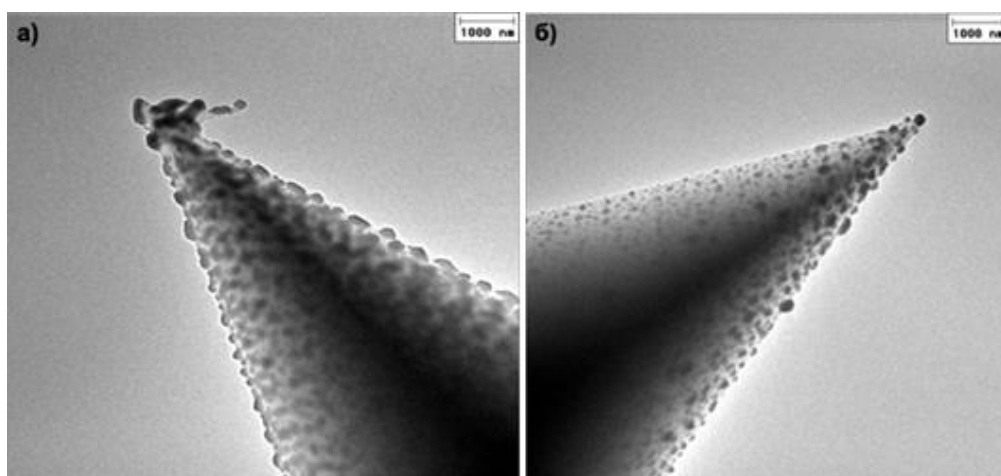


Рисунок 3.2. ПЭМ-изображения зондов АСМ после напыления индия с толщиной 100 нм (а) и 80 нм (б).

Можно видеть, что в зависимости от толщины слоя In , на конце острия зонда формируется, либо одиночный кристаллик индия, либо их скопление (Рис. 3.2а,б). Толщина слоев In оценивалась по высоте ступеньки, образованной его слоем на частично экранированной тестовой подложке, расположенной вблизи зонда при напылении индия. В дальнейшем для формирования нанопроволок использовались слои In на зонде АСМ с толщиной 80 нм.

3.2 Полевое испарение индия с зонда АСМ

Анализ процессов полевого испарения атомов золота с зондов АСМ и СТМ (Глава 1) как модельного материала, который не окисляется на воздухе, показал, что вопрос, связанный с нагревом зонда и возможным окислением испаряемого материала, остался не решенными. В то же время хорошо известно (технология DPN [10]), что индий окисляется под зондом АСМ в атмосферных условиях, если зонд специально нагрет для расплава металла и осаждения с зонда. В нашей работе мы сосредоточились на прикладном аспекте полевого испарения индия применительно к созданию высокопроводящих наноструктур. Предполагалось, что одновременно это может решить вопрос, связанный с нагревом зонда при полевым испарением. Если сопротивление полученных структур окажется приближенным к чистому индию, то это будет свидетельствовать в пользу отсутствия существенного нагрева зонда, поскольку температура плавления индия низка и составляет всего 156°C.

Осаждение индия с зонда АСМ осуществлялось на предварительно окисленную в KNO_3 поверхность Si(111) [90] в «полуконтактном» режиме, когда сила взаимодействия зонда с поверхностью составляет 10^{-7} Н. В отдельных экспериментах сила взаимодействия увеличивалась до 10^{-6} Н. Толщина оксида на поверхности Si(111) по данным эллипсометрии составляла 10 нм. Исходная поверхность Si(111) содержала относительно широкие (1-5 мкм) атомно-гладкие террасы (111), предварительно созданные эшелонированием ступеней при сублимации в СВВ ОЭМ [78-80].

Это обеспечивало точность измерения вертикальных размеров наноструктур не хуже 0,2 нм. Схема движения зонда с нанесенным индием вдоль поверхности представлен на Рис. 3.3. Скорость его движения при подаче потенциала на кантилевер составляла 0,1 мкм/с.

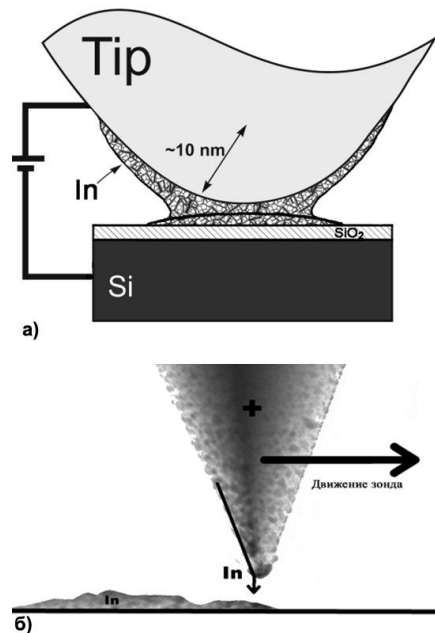


Рисунок 3.3. Схематическое изображение осаждения индия с зонда АСМ в процессе его движения вдоль поверхности.

Было обнаружено, что при приложении отрицательного потенциала к зонду АСМ в специально созданных вакуумных условиях (поскольку на воздухе при влажности 45 % под зондом АСМ идет окисление Si, как показано в Главе 2), осаждения *In* с зонда и связанное с этим изменение морфологии поверхности при всех доступных значениях потенциала (до - 25 В) не наблюдается.

В то же время при работе АСМ в нормальных атмосферных условиях и подаче положительного потенциала уже при превышении его значения в +4 В наблюдается перенос индия с зонда АСМ и формирование наноструктур. В результате осаждения индия с зонда АСМ на поверхность Si(111) формировались наноструктуры различной формы шириной ~70 нм, высотой 1,2 нм и длиной более 1 мкм (Рис. 3.4а). В зависимости от направления движения зонда и времени приложения потенциала можно

было создавать как отдельных точки, так и извилистые линии. Элементный анализ полученных наноструктур методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, который будет представлен в разделе 3.4, показал, что они являются чисто индиевыми.

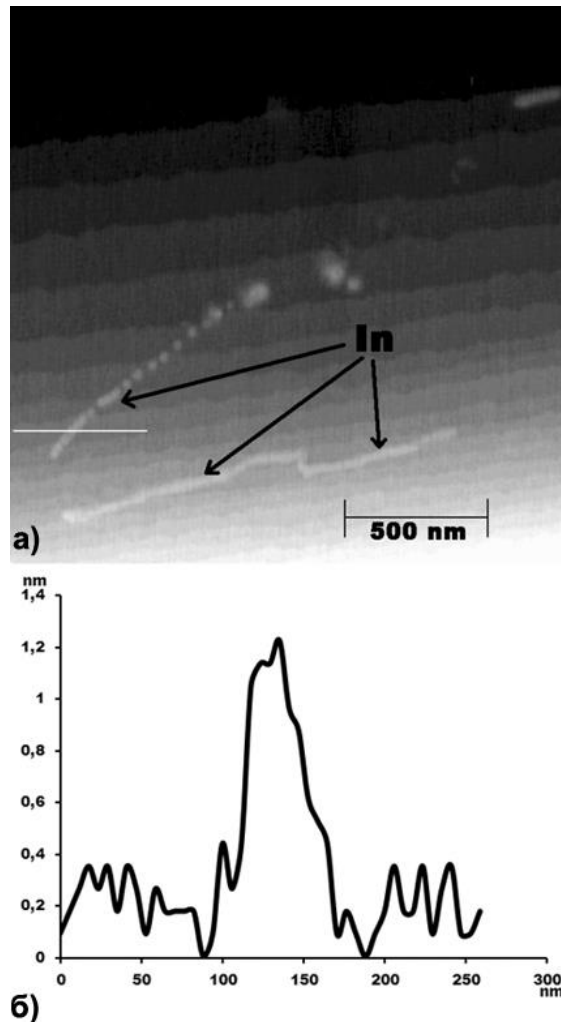


Рисунок 3.4. а) топографическое АСМ-изображение поверхности кремния с осажденными индиевыми наноструктурами, б) профиль рельефа вдоль белой линии, показанной на Рис.3.4а.

На Рис. 3.5а и Рис. 3.5б показаны АСМ-изображение индиевых наноструктур, сформированных при варьировании приложенного на зонд положительного потенциала и зависимость их высоты h от потенциала для двух значений силы взаимодействия между зондом и поверхностью, соответственно. Видно, что эта зависимость носит довольно сложный

характер, - с некоторым насыщением при малых значениях V и почти линейным ростом h в интервале значений $V = 7 \div 10$ В как при слабом (10^{-7} Н), так и более сильном (10^{-6} Н) взаимодействии зонда с поверхностью (Рис. 3.5б). Детально полевую зависимость $h(V)$ мы не исследовали, однако важно подчеркнуть, что увеличение силы взаимодействия зонда с поверхностью вызывает значительный рост h , что, как и при испарении золота [12], указывает на полевой механизм испарения индия с зонда АСМ. Из Рис. 3.5б видно, что $V = 4$ В является пороговым значением для испарения In с зонда АСМ,

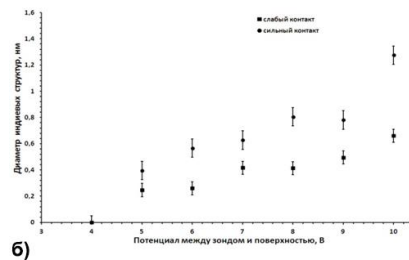
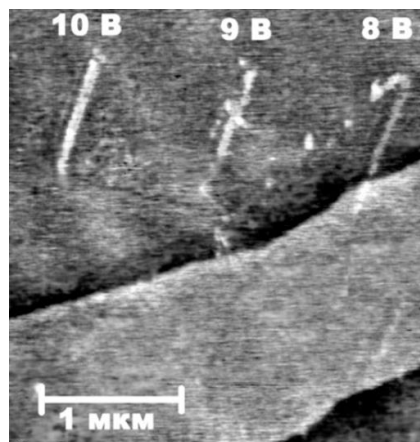


Рисунок 3.5. а) АСМ-изображения индиевых наноструктур на атомно-гладкой террасе Si(111) при различных значениях положительного потенциала, приложенного между зондом и поверхностью. б) Зависимость высоты наноструктур от потенциала.

близким к наблюдаемому для полевого испарения Au с зонда СТМ в атмосферных условиях [12], хотя температура плавления In (156°C) намного меньше, чем Au (1064°C). Поскольку энергия связи в кристалле является определяющей при полевым испарением материала [12], то пороговая

энергия для испарения *In* должна была быть существенно ниже. Однако в нашем случае осаждение *In* проводилось на окисленную поверхность Si, что могло существенно повышать пороговый потенциал, как это наблюдалось при осаждении золота на поверхность SiO₂/Si [13]. В то же время увеличение напряжения на зонде, как указывалось в [12], могло вызывать нагрев зонда и увеличение его эмиссии. С учетом низкой температуры плавления индия, это должно было проявиться через его окисление и увеличение сопротивления. Поэтому измерение сопротивления полученных наноструктур было важной задачей.

3.3 Удельное сопротивление индиевых наноструктур

Измерение удельного сопротивления созданных индиевых структур было проведено с помощью специально разработанного метода. Для этого на окисленной поверхности кремния были созданы два изолированных золотых контакта с толщиной 10 нм и шириной между ними ~200 нм. Затем контакты соединялись индиевой нанопроволокой методом, описанным выше.

Формирование золотых контактов на окисленной поверхности Si осуществлялось напылением золота через предварительно созданную сапфировую маску со щелью шириной около 2 мкм и наложенными поперек щели вискерами SiC для создания нужного расстояния между золотыми площадками. Последовательность операций по созданию маски показана на Рис. 3.6. Маска изготавливалась из сапфировой пластинки толщиной 70 мкм, в которой ультрафиолетовым импульсным лазером с одной стороны была прорезана трапецевидная щель длиной 100 мкм и шириной в нижней части 3-6 мкм, в верхней части около 50 мкм (Рис. 3.6.а,б).

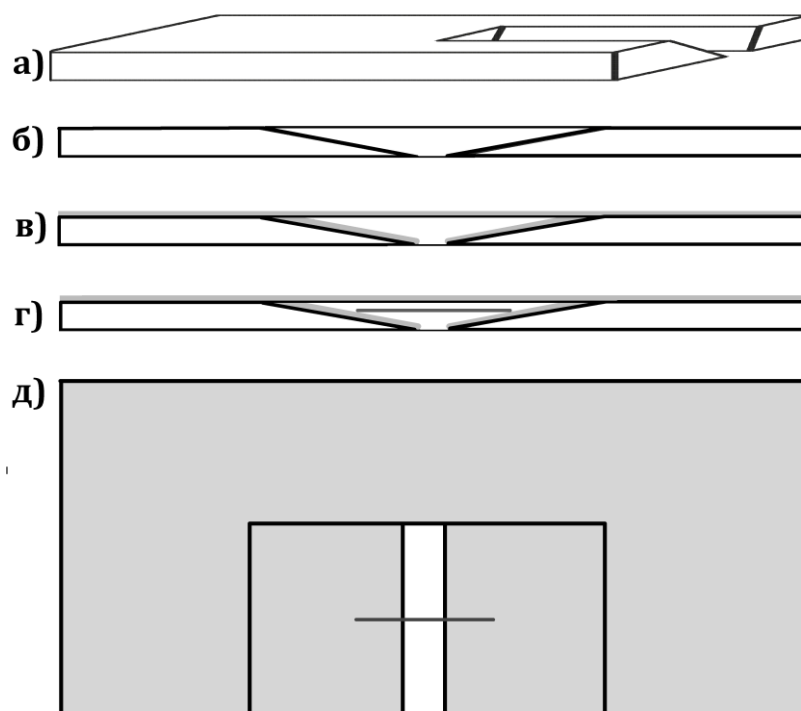


Рисунок 3.6. Схематическое изображение процесса создания маски для напыления золотых контактов: а) 3D вид сапфировой пластины с боковой трапециевидной прорезью, б) вид пластины с торца, в) после напыления индия толщиной 300 нм, г) после припаивания вискера SiC к индию (вид с торца), д) окончательный вид маски сверху.

После формирования прорези на поверхность сапфировой пластины термическим способом наносился слой индия толщиной 300 нм (Рис. 3.6в). Затем поперек щели накладывались один или два нитевидных кристалла SiC [22,91], толщиной 180 нм и длиной 20-30 мкм так, чтобы непосредственно щель (3-6 мкм шириной) оказалась посередине вискером (Рис. 3.6г, Рис. 3.6д). Концы вискером вваривались в индий, нанесенный на маску, с помощью ультразвукового индентора. При последующем наложении такой маски на гладкую окисленную поверхность Si вискером оказывались на субмикронном расстоянии от поверхности, в результате чего при напылении золота на поверхности формировался четкий зазор между золотыми площадками, равный толщине вискером.

Для минимизации влияния кремния на измерение сопротивления индиевых наноструктур на его поверхности выращивался оксид с помощью анодного окисления в KNO_3 . Толщина оксида составляла 10 нм. Далее на окисленную поверхность кремния через изготовленную вышеописанным способом маску последовательно напылялись подслоем титана толщиной 2 нм и слой золота толщиной 8 нм в вакууме (10^{-10} Торр) методом электронно-лучевого распыления (Рис. 3.7).

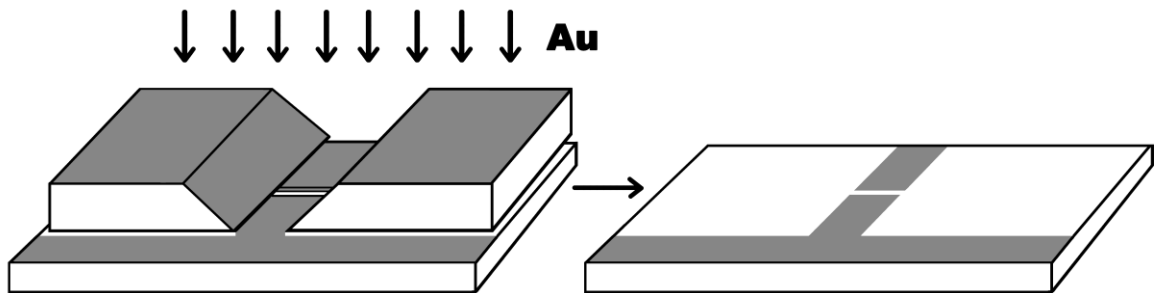


Рисунок 3.7. Схематическое изображение напыления титана и золота на поверхность кремния через предварительно созданную маску.

Подслой титана был необходим для улучшения адгезии золота с оксидным слоем. В результате на окисленной поверхности кремния формировались золотые контакты толщиной 10 нм (суммарно с титановым слоем) на расстоянии ~ 200 нм между ними. Пример такой структуры с двойным зазором (из-за двойного вискера) между золотыми контактами до осаждения индия показан на АСМ-изображении на Рис. 3.8.

Золотые контакты были сформированы на двух образцах окисленного кремния. Контакты соединялись индиевой перемычкой при осаждении индия с зонда АСМ, на который подавался положительный потенциал +25 В для первого образца и +10 В для второго. На первом образце кремния между золотыми контактами была получена индиевая перемычка шириной 1,34 мкм и высотой 0,26 мкм (Рис. 3.9). На втором образце формировалась индиевая перемычка шириной 200 нм и высотой 10 нм (Рис. 3.10).

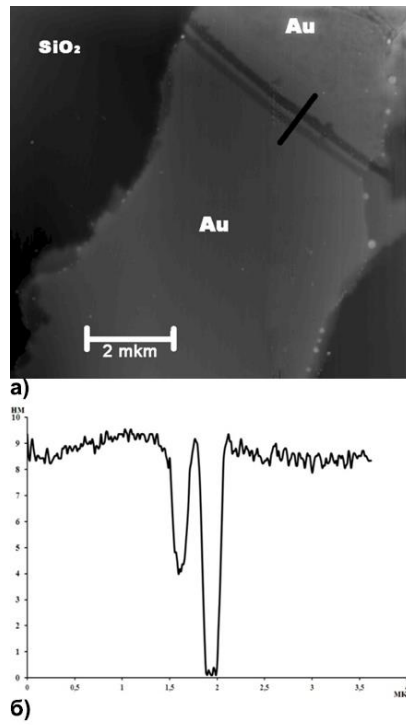


Рисунок 3.8. а) АСМ-изображение золотых контактов до осаждения In , б) профиль рельефа вдоль черной линии, показанной на Рис.3.8а.

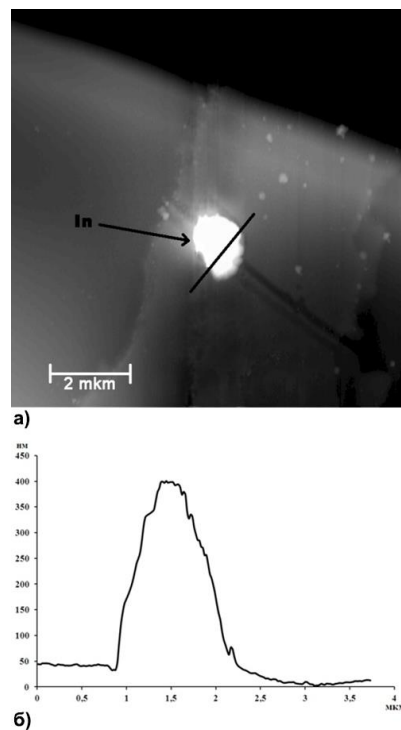


Рисунок 3.9. а) АСМ-изображение индия, соединяющего золотые контакты (образец 1), б) профиль рельефа вдоль линии на Рис.3.9а.

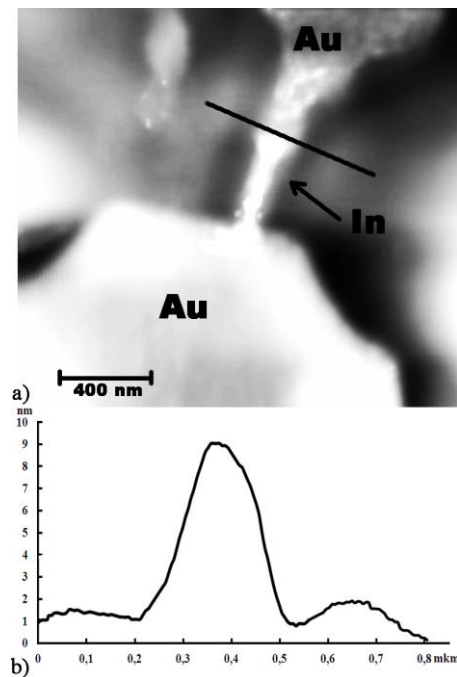


Рисунок 3.10. а) Увеличенное АСМ-изображение индиевой наноструктуры между золотыми контактами (образец 2), б) профиль рельефа вдоль черной линии на Рис.3.10а.

Удельное сопротивление индия в нанопроволоки толщиной H шириной W и длиной L , соединяющей золотые контакты:

$$\rho = (WH/L) \cdot (R - R_g), \quad 3.1$$

где R – измеряемое сопротивление между золотыми контактами, соединенными индиевой нанопроволокой, R_g – сопротивление золота, равное $n \cdot R_{g0}$, где R_{g0} (20 Ом) – сопротивление золота на квадрат, n – число квадратов, укладываемых последовательно по площади золота между внешними контактами, между которому измерялось общее сопротивление.

Измерение удельного сопротивления индиевых наноструктур, сформированных при потенциалах +25 В (образец 1, Рис. 3.9) и +10 В (образец 2, Рис. 3.10), показало значения $5,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·см и $4 \cdot 10^{-2}$ Ом·см, соответственно, что соответствует сопротивлению чистого индия. В любом случае значения сопротивлений In -наноструктур, полученных в условиях полевого испарения, в 10^6 раз меньше сопротивления таких структур, полученных по технологии DPN ($2,5 \cdot 10^4$ Ом·см [11]). Таким образом,

можно заключить, что полевое испарение *In* с зонда АСМ на поверхность Si(111) при приложении положительного потенциала происходит фактически без окисления и позволяет создавать высокопроводящие наноструктуры. Это свидетельствует об отсутствии нагрева зонда эмиссионными токами при полевом испарении индия.

3.4 Элементный анализ и структура индиевых наноструктур по данным энергодисперсионной рентгеновской и рамановской спектроскопии

Анализ химического состава области между золотыми контактами, где осаждался индий, проводился с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) при использовании системы Oxford Instruments X-Max, установленной в сканирующем электронном микроскопе Zeiss 1540 XB. На Рис. 3.11а и Рис. 3.11б показаны изображение в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) такой области и соответствующий EDX спектр.

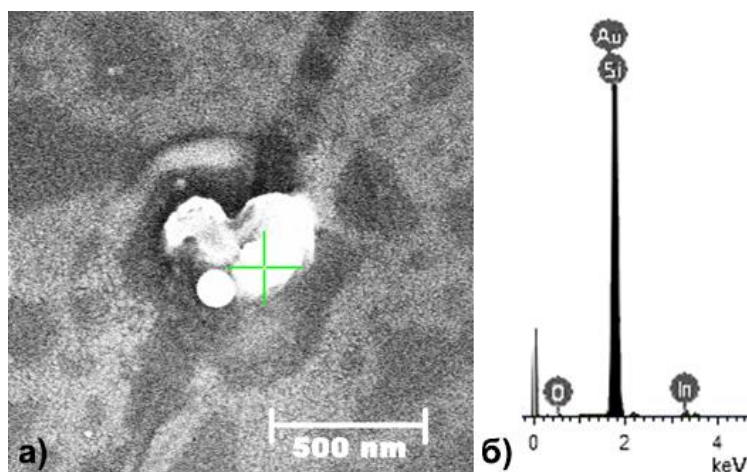


Рисунок 3.11. а) СЭМ-изображение индиевой структуры, соединяющей золотые контакты, б) Спектр EDX в области индия, осажденного при +25 В, которая отмечена крестом на Рис. 3.11а.

Результаты элементного анализа данной области, отмеченной на Рис. 3.11 зеленым крестом, представлены в Таблице 1. Можно видеть, что в спектре данного образца отмечаются сильные пики золота и кремния и

наличие более слабых пиков кислорода, индия и титана, который напылялся под слой золота для улучшения его адгезии.

Элемент	Масс. %	Атом. %
O	4,05	10,97
Si	55,64	85,78
Ti	0,19	0,17
In	5,67	2,14
Au	4,22	0,93

Таблица 1. Массовое и количественное соотношение элементов, полученное из спектра на Рис. 3.11б.

Важно отметить, что в спектре EDX, полученным от участка окисленной поверхности кремния с золотыми контактами, соединенными индием, отсутствуют Cr и Ni, которые предварительно наносились на поверхность зонда для улучшения адгезии индия на зонде (см. раздел 3.1). Это подтверждает реализацию полевого испарения только легкоплавкого индия, поскольку тугоплавкие металлы Cr и Ni должны иметь существенно более высокие пороговые потенциалы для испарения, по сравнению с *In*. EDX анализ области поверхности золотых контактов вдали от индиевой структуры показал полное отсутствие индия (Рис. 3.12, таб. 2).

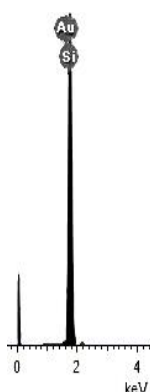


Рисунок 3.12. Спектр EDX для поверхности окисленной поверхности кремния с золотыми контактами без осажденного индия.

Элемент	Масс. %	Атом. %
O	1,07	2,71
Si	66	96,16
Ti	0,23	0,20
Au	4,55	0,94

Таблица 2. Массовое и количественное соотношение элементов, соответствующее спектру на Рис. 3.12.

Участки окисленной поверхности кремния с индиевыми наноструктурами исследовались также методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в геометрии обратного рассеяния. Использовался Рамановский спектрометр Т64000 (Horiba Jobin Yvon, Франция) в режиме микро-моды, встроенный в оптический микроскоп (Olympus), оснащенный ПЗС-матричным детектором, охлаждаемым жидким азотом. Образец возбуждался Ar лазером с длиной волны 514,05 нм. Спектральное разрешение соответствовало менее $1,5 \text{ см}^{-1}$. Лазерное излучение существенно не нагревало образцы, поскольку мощность лазера у поверхности образца составляла 1 мВт при диаметре лазерного пучка 5 мкм.

На Рис. 3.13 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в нескольких точках исследуемого образца вместе со спектром контрольного объемного Si. Поскольку индиевые наноструктуры полупрозрачны для излучения, то в спектре КРС наблюдается сигнал от кремниевой подложки. Кривая 1 соответствует спектру контрольного объемного кремния (максимум пика на 520 см^{-1}), а кривая 2 спектру в области исследуемого окисленного образца кремния вдали от индиевой структуры. На обеих кривых присутствуют пики КРС, связанные с рассеянием на акустических фононах в кремниевой подложке. Пик 305 см^{-1} соответствует 2-ТА рассеянию, а пик $420\text{-}430 \text{ см}^{-1}$ ТА-LA рассеянию [92,93].

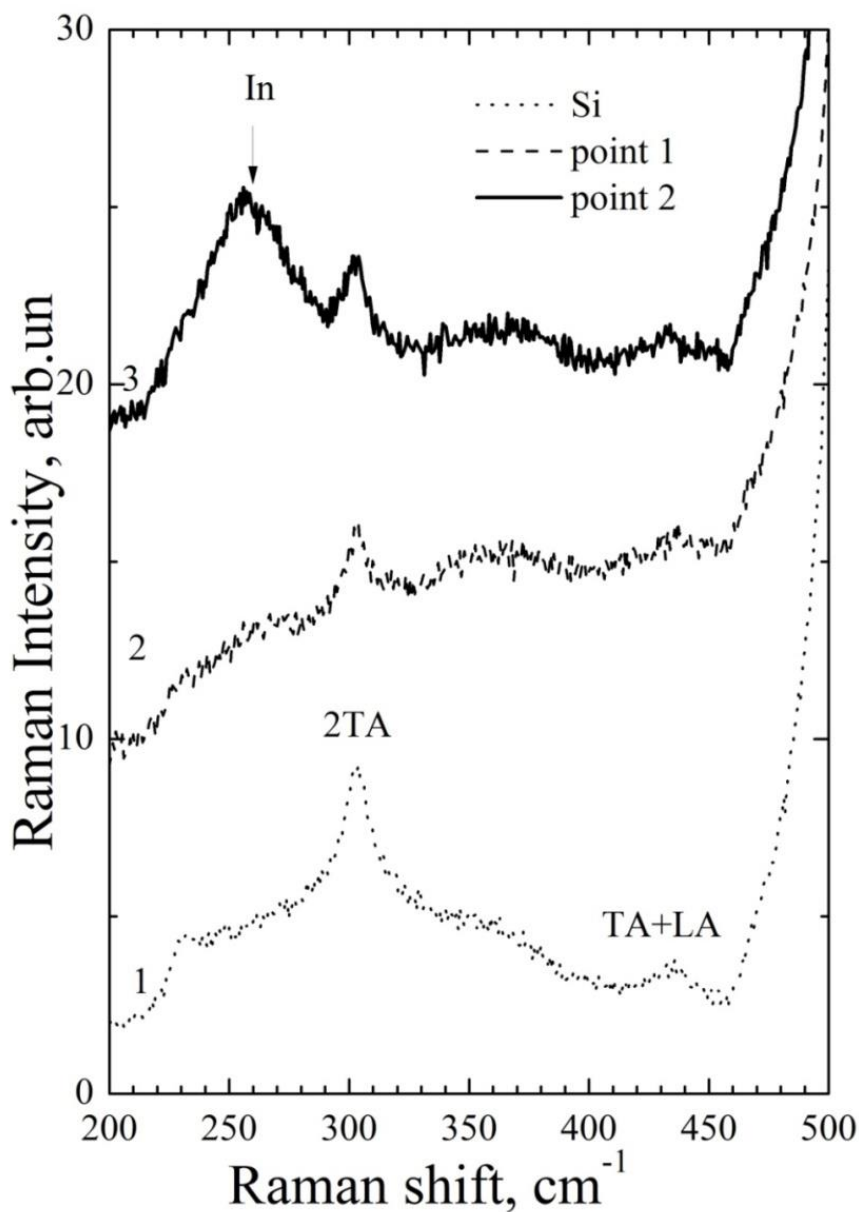


Рисунок 3.13. Спектры КРС в различных точках окисленной поверхности кремния, содержащих в том числе In наноструктуры. Кривая 1 соответствует спектру контрольного чистого кремния [92], кривая 2 - участку поверхности без индия, кривая 3- спектру в области, содержащей индиевую наноструктуру.

Из-за дисперсии акустических фононов на участке спектра 225-430 см⁻¹ возникают моды, связанные с двухфотонным рассеянием в подложке кремния.

Интенсивные пики 520 см^{-1} в спектрах КРС, связанные с кристаллическим кремнием, не показаны; для кривых 2 и 3 они менее интенсивные, чем для спектра объемного кремния (кривая 1). Это указывает на то, что окисленная поверхность и индиевая структура поглощают свет. Поэтому на кривой 3, соответствующей участку поверхности кремния с осажденным индием, наблюдается ярко выраженный пик на 260 см^{-1} , который, по данным RRUFF (<http://rruff.info/>), близок к пику кристаллического индия (270 см^{-1}). Растянutosть наблюдаемого пика и его сдвиг на 10 см^{-1} указывают на аморфную структуру индия, связанную, возможно, с большой скоростью его охлаждения при полевоом испарении под зондом АСМ при комнатной температуре. При этом пики оксида индия не обнаружены. Пик 305 см^{-1} , мог бы принадлежать пику оксида индия, если бы его интенсивность отличалась от пика 2ГА, который связан с оксидом кремния на поверхности. Одинаковой толщины оксид кремния присутствует как вдали от индиевой структуры, так и под ней. Поэтому эти пики в обоих случаях принадлежат оксиду кремния. Если на поверхности индиевой наноструктуры и существует оксид индия, то его незначительная толщина не позволяет детектировать методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Таким образом, можно заключить, что перенос индия с зонда АСМ на поверхность Si(111) при приложении положительного потенциала к зонду величиной, превышающей +4 В, которое является пороговым, происходит в условиях полевого испарения и не сопровождается его окислением.

3.5 Выводы к Главе 3

1. Полевое испарение индия с зонда АСМ на окисленную поверхность Si(111) в атмосферных условиях реализуется при приложении положительного потенциала к зонду величиной, превышающей пороговое значение +4 В.
2. При отрицательном значении потенциала на зонде АСМ, работающем в вакуумных условиях, в интервале исследованных значений потенциала до

-25 В полевое испарение индия на окисленную поверхность Si(111) не наблюдается.

3. Малая величина сопротивления индиевых наноструктур ($5,7 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-2}$) Ом·см, в 10^6 раз меньшая по сравнению с сопротивлением структур, созданных по технологии DPN, когда расплавленный индий окисляется в атмосферных условиях при его осаждении с нагретого зонда АСМ, указывает на отсутствие нагрева зонда при полевом испарении.

4. В условиях полевого испарения индия с зонда АСМ на окисленную поверхность Si(111) сформированы индиевые наноструктуры высотой 1-2 нм, шириной 50-100 нм и длиной 1-2 мкм.

5. Предложен метод контролируемого осаждения индия на зонд АСМ и способ его визуализации на зонде с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

6. Разработан метод создания золотых контактов на диэлектрической подложке, с помощью которого расстояние между контактами может варьироваться в интервале 0,18-1 мкм.

ГЛАВА 4 ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА МЕТОДОМ КЕЛЬВИНОВСКОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

4.1 Изменение поверхностного потенциала гетероструктуры

AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом

Поверхность эпитаксиально выращенной гетероструктуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом [2] использовалась для исследования возможности изменения поверхностного потенциала полупроводников при приближении заряженного зонда АСМ к такой поверхности. Посредством оптической литографии на такой структуре были

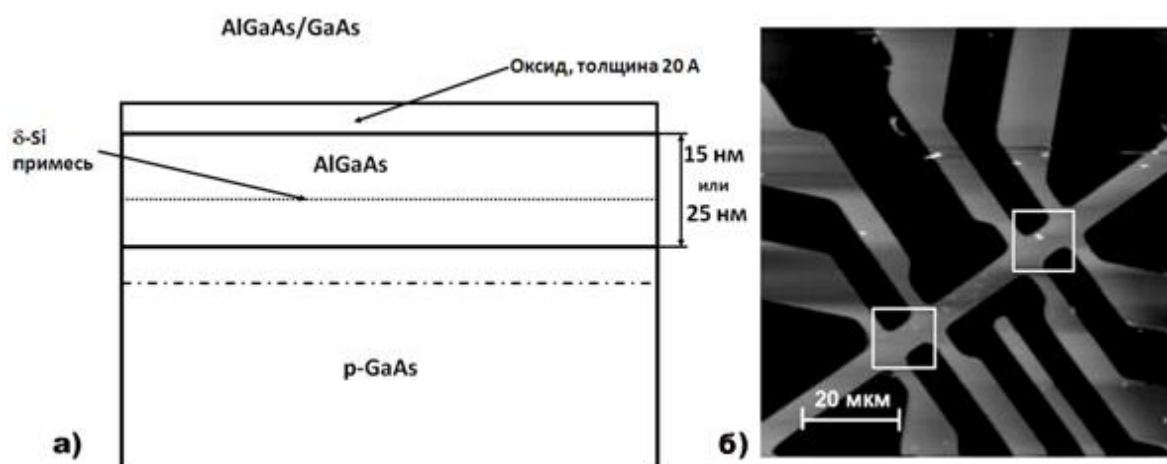


Рисунок 4.1. Схематическое изображение поперечного среза эпитаксиальной гетероструктуры AlGaAs/GaAs, б) топографическое АСМ-изображение измерительной ячейки на поверхности гетероструктуры в виде канала с контактами для измерений в мостовой схеме («холловский мостик»). Белыми квадратами отмечены области, в которых изменялся поверхностный потенциал.

созданы специальные измерительные тестовые ячейки, представляющие собой канал с контактами, адаптированными для «холловских» измерений проводимости канала и структур внутри него в мостовой компенсирующей схеме (Рис. 4.1б).

Изменение поверхностного потенциала осуществлялось подачей напряжения на зонд микроскопа в каждой заданной точке поверхности с

последовательным смещением к другой точке в режиме векторной литографии, при этом расстояние между зондом АСМ и поверхностью гетероструктуры варьировалось от 1 нм до 10 нм. Прикладываемый к зонду потенциал изменялся от -35 В до +35 В. Приложение к зонду отрицательного потенциала осуществлялось в вакуумных условиях (образец помещался в камеру, в которой создавался вакуум (10^{-2} торр) турбомолекулярным насосом). Вакуумные условия создавались с целью убрать слой адсорбированной воды на исследуемой поверхности, чтобы предотвратить окисление поверхности в случае отрицательного потенциала на зонде. При откачивании воздуха из виброизолирующей ячейки изменялся показатель преломления среды, вследствие чего лазер, падающий на конец кантилевера, смещался, и чувствительность прибора падала. Чтобы минимизировать этот эффект, лазер при атмосферных условиях настраивался так, чтобы во время откачки вакуума лазер смещался именно на конец балки.

Время, в течение которого зонд действовал на поверхность, для всех экспериментов задавалось минимальной частотой прохождения линии (0,02 Гц) в режиме векторной литографии в случае, если заданная траектория являлась линией, а в случае точечной литографии это время соответствовало максимальному значению 2 с в каждой точке. Область поверхности, где осуществлялось изменение поверхностного потенциала, исследовалась с применением метода КСЗМ. Параметры КСЗМ, такие как расстояние между зондом и поверхностью во втором проходе (1-400 нм), коэффициент усиления обратной связи (0,4 - 1) и амплитуда колебаний, устанавливались таким образом, чтобы увеличить четкость и контраст КСЗМ-изображения. Воздействие зонда на поверхность в условиях приложения на зонд АСМ положительного потенциала проводилось в атмосферных условиях, так как при таких условиях поверхность гетероструктуры AlGaAs/GaAs не окисляется. Приложение на зонд потенциалов больше 35 В приводило к механической деформации или

полному разрушению зонда в следствие создаваемого электрического поля напряженностью экстремального значения. Сопротивление канала, поверхность которого содержит область с измененным поверхностным потенциалом, измерялось с помощью измерительной зондовой станции (анализатор полупроводниковых приборов Agilent B1500A). Схема исследуемых контактов изображена на Рис. 4.2. Как известно, зонная структура двумерного электронного газа очень чувствительна к изменению зарядовых состояний на поверхности (например, при зарядке поверхности естественного оксида AlGaAs), или составу слоев, – так ранее было показано, что даже малое прокисление поверхностного слоя AlGaAs разрушает электронный газ под зоной окисления [2].

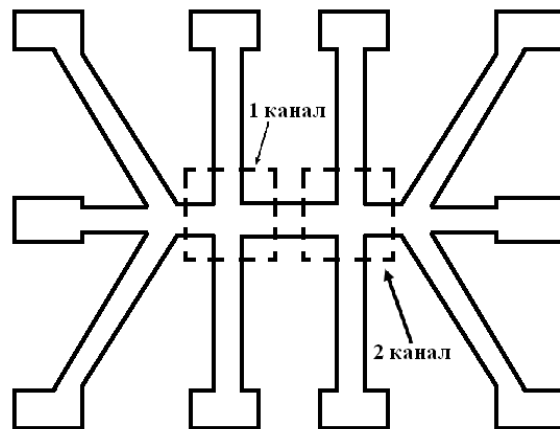


Рисунок 4.2. Общая схема образца. Ширина каналов 5 мкм.

Предполагалось, что при приближении заряженного зонда к поверхности канала оксидный слой, существующий на его поверхности, будет локально заряжаться и приведет к изменению зонной структуры двумерного газа – увеличению глубины потенциальной ямы или ее исчезновению, и скажется на проводимости канала во время релаксации зарядки. На Рис. 4.3 показаны АСМ-изображения в различных режимах двух участков канала AlGaAs, выделенных белыми квадратами на Рис. 4.3б. Рис. 4.3а и Рис. 4.3г демонстрируют топографические изображения этих участков после воздействия зондом АСМ по пересекающей канал линии при

приложении (+) и (-) потенциала на зонд, соответственно. Оба эти участка были изучены в кельвин-моде до воздействия зондом АСМ на поверхность канала и Рис. 4.3б и Рис. 4.3д показывают равномерное, идентичное распределение исходного поверхностного потенциала на этих участках. Рис. 4.3в и Рис. 4.3е визуализируют в кельвин-моде различие распределений поверхностного потенциала после воздействия зондом АСМ при приложении к нему (+) и (-) потенциала, соответственно. Амплитуда изменения поверхностного потенциала измерялась для таких образцов в зависимости от приложенной на систему зонд-образец разности потенциалов.

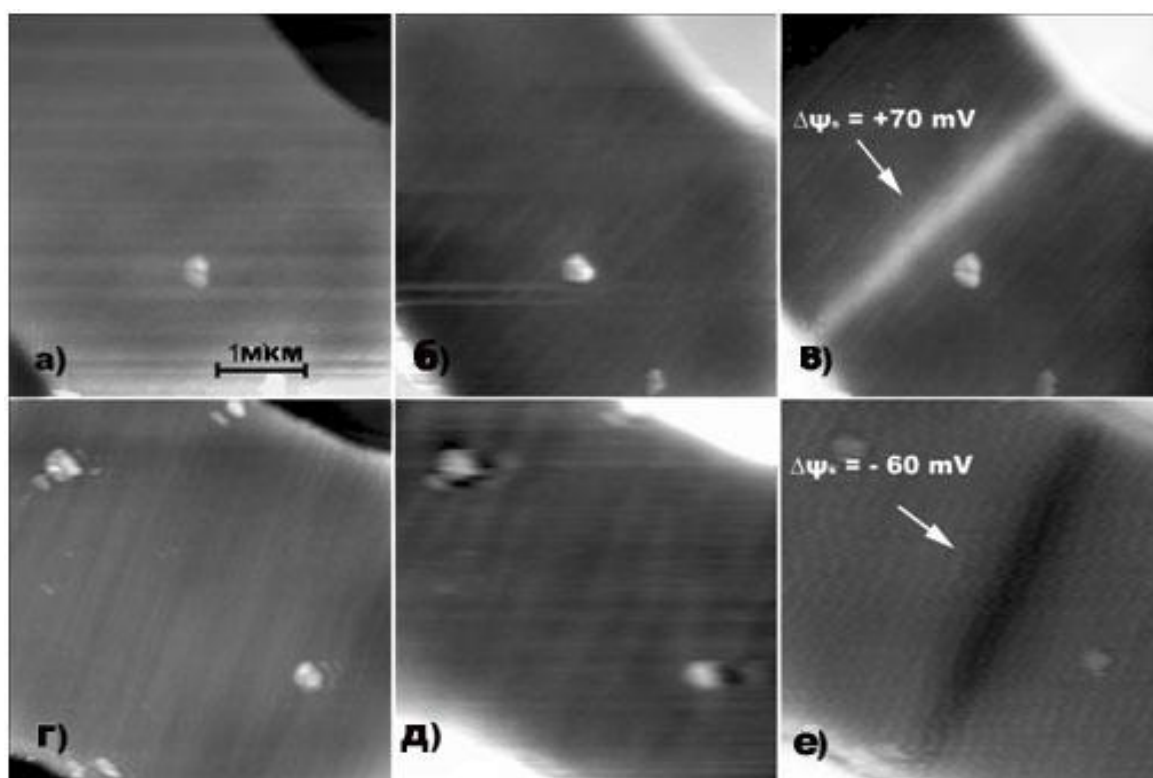


Рисунок 4.3. а) и г) АСМ-изображения топографии поверхности гетероструктуры AlGaAs/ GaAs для двух участков, показанных на рис. бб белыми квадратами после воздействия зонда; Пары рисунков б) и д), а также в) и е) КСЗМ-изображения поверхности этих же участков до и после приложения +25 В (в) и -30 В (е) потенциала, соответственно.

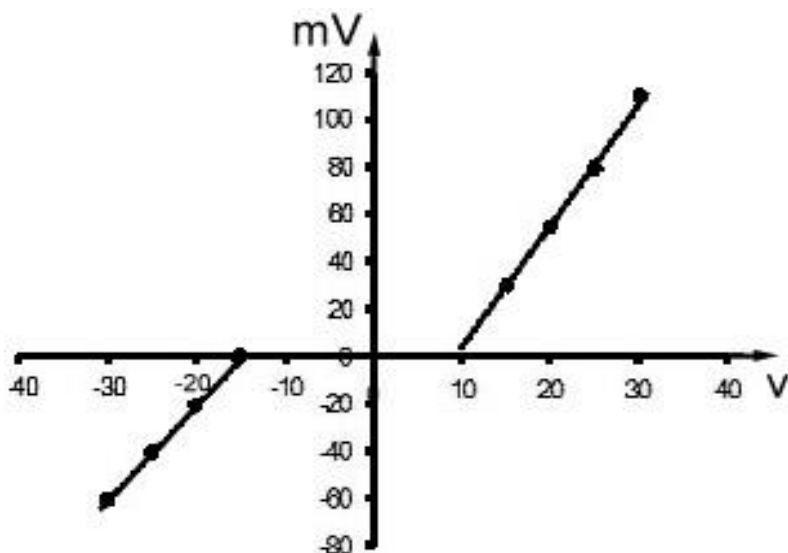


Рисунок 4.4. Зависимость величины изменения поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs от потенциала между зондом и поверхностью.

Экспериментально установлено, что зависимость величины изменения поверхностного потенциала поверхности AlGaAs от приложенного к зонду потенциала является линейной как в области положительных (от 0 до 35 В), так и отрицательных его значений (от 0 до -35 В) (Рис. 4.4.). Это можно объяснить линейной зависимостью электрического поля в приповерхностной области AlGaAs от потенциала между зондом и поверхностью. Исследования показали, что временная стабильность зарядовых состояний, введенных зондом АСМ, не превышает нескольких суток, что подтверждает их локализацию в границе раздела естественный оксид-полупроводник, которая изменяется во времени за счет окисления на воздухе.

4.2. Зависимость электрофизических свойств гетероструктуры AlGaAs/GaAs от изменения поверхностного потенциала

Для исследования зависимости электрофизических свойств гетероструктуры AlGaAs/GaAs от изменения поверхностного потенциала ширина канала в «холловском мостике» с электронным газом сужалась с

5 мкм до 150 нм методом нанесения линий ЛАО с двух сторон канала, оставляя в электронном газе условно «точечный контакт» (Рис. 4.5б). Измерения проводились в нормальных атмосферных условиях. При этом глубина окисления превышала глубину залегания двумерного электронного газа, равную 15 нм, что предполагало эффективное сужение ширины канала. Результатом эффективного сужения ширины канала является увеличение сопротивления исследуемого канала в 2 раза (с 90 кОм до 180 кОм). Далее поверхность суженного канала в области (150×150 нм²) между линиями окисления сканировалась в контактном режиме, при этом на зонд прикладывался положительный потенциал 15 В. В результате, величина изменения поверхностного потенциала составила +10 мВ, что привело к увеличению сопротивления канала на 20 кОм (увеличение на 10 %). При сканировании этой же области с приложенным на зонд потенциале -15 В изменение величины поверхностного потенциала составило -20 мВ, а сопротивление канала уменьшалось на 40 кОм, что соответствовало его падению на 20 %.

Таким образом, изменение поверхностного потенциала зондом АСМ позволяет контролируемо изменять сопротивление в канале моста Холла на поверхности гетероструктуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом.

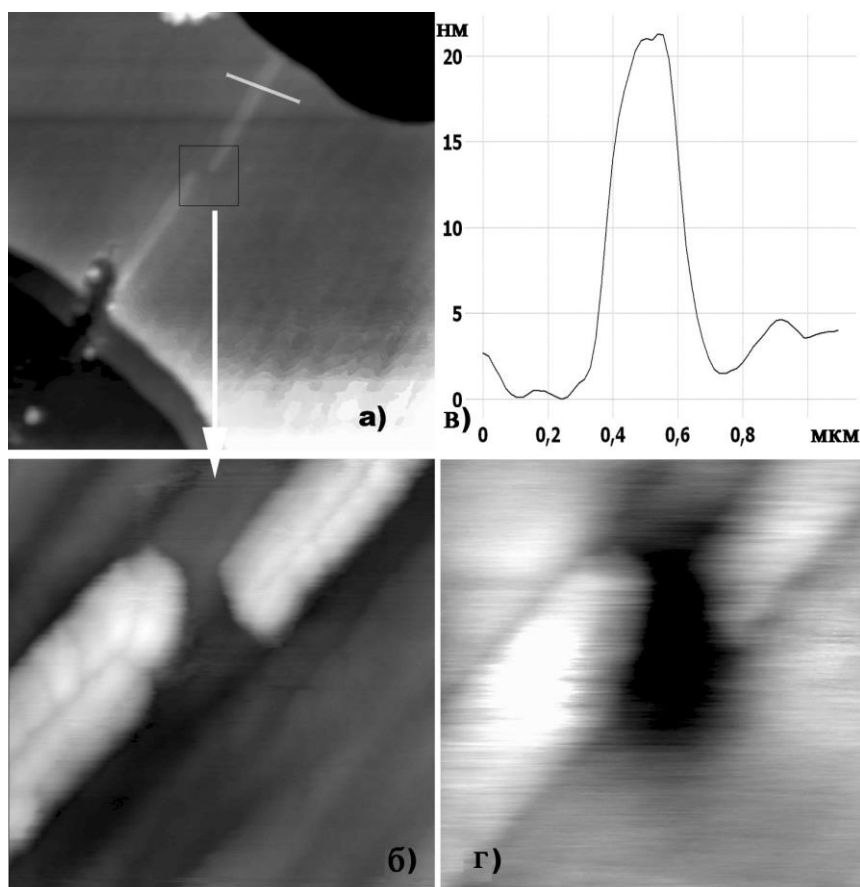


Рисунок 4.5. Топографические ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) (а) и ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) (б) АСМ-изображения «точечного контакта» между концами линий ЛАО, созданными на поверхности гетероструктуры AlGaAs/GaAs (внутри квадрата на а), в) профиль рельефа линии ЛАО вдоль белой линии на а), г) КСЗМ-изображение ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) участка поверхности с измененным поверхностным потенциалом.

Необходимо отметить, что такие «холловские структуры» исследуются в основном при низких температурах, когда количество носителей в надбарьерной зоне значительно уменьшается, и их вклад в проводимость также уменьшается, а на передний план выходит проводимость электронного газа, - в связи с этим предполагается, что изменение сопротивления на десятки процентов при нормальных условиях соответствует изменению сопротивления в несколько раз (несколько десятков раз) при низких температурах.

4.2 Выводы к Главе 4

1. Разработан подход для создания областей с локально измененной поверхностной концентрацией электронов на поверхности гетероструктуры AlGaAs/GaAs при приложении электрического потенциала на зонд АСМ.
2. Установлена линейная зависимость изменения поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs зондом АСМ от электрического потенциала зонда АСМ в интервале от -35 В до 35 В при его приближении к поверхности на расстояние, когда сила взаимодействия составляет величину около 10^{-7} Н. При этом локальное изменение поверхностной концентрации электронов под зондом АСМ достигает 20 % при комнатной температуре.
3. Временная стабильность зарядовых состояний, введенных зондом АСМ, не превышает нескольких суток, что указывает на их локализацию в границе раздела естественный оксид-полупроводник, которая изменяется во времени за счет окисления на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Впервые показано, что окисление поверхности Si(111) в атмосферных условиях под зондом АСМ с отрицательным потенциалом носит ступенчато-слоевой характер с высотой ступени $\sim 0,7$ нм, соответствующей бислою оксида, формирующегося из бислоя кремния.
2. Рост оксида кремния под зондом АСМ сопровождается необходимостью увеличения потенциала на зонде на -3 В на каждый последующий бислой, соответствующего потенциальному барьеру на границе Si-SiO₂ (band offset), что подтверждает модель электронно-лимитированного транспорта по Мотту для анодного окисления кремния (111).
3. Использование атомно-гладких террас Si(111) с шероховатостью не хуже, чем $0,08$ нм при окислении зондом АСМ позволяет уменьшить разброс по высоте создаваемых областей ЛАО до менее 10% .
4. Полевое испарение индия с зонда АСМ на окисленную поверхность Si(111) в атмосферных условиях, позволяющее создавать высокопроводящие индиевые наноструктуры, реализуется при приложении положительного потенциала к зонду, превышающего пороговое значение $+4$ В.
5. При отрицательном потенциале на зонде АСМ полевое испарение индия в вакууме на окисленную поверхность Si(111) в интервале значений потенциала до -25 В не наблюдается.
6. Малая величина сопротивления индиевых структур ($5,7 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-2}$) Ом·см, в 10^6 раз меньшая по сравнению с сопротивлением структур, созданных по технологии DPN, когда индий при осаждении со специально нагретого зонда АСМ окисляется, указывает на отсутствие нагрева зонда при полевом испарении.

7. В условиях полевого испарения индия с зонда АСМ на окисленную поверхность Si(111) сформированы индиевые наноструктуры высотой 1-2 нм, шириной 50-100 нм и длиной 1-2 мкм.
8. С использованием кельвиновской зондовой микроскопии разработан подход для создания областей с локально измененной поверхностной концентрацией электронов на поверхности гетероструктуры AlGaAs/GaAs при приложении электрического потенциала на зонд АСМ.
9. Установлена линейная зависимость изменения поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs зондом АСМ от электрического потенциала зонда АСМ в интервале от -35 В до 35 В. При этом локальное изменение поверхностной концентрации электронов под зондом АСМ достигает 20 % при комнатной температуре.
10. Временная стабильность зарядовых состояний, введенных зондом АСМ, не превышает нескольких суток в атмосферных условиях, что указывает на их локализацию в границе раздела естественный оксид-полупроводник, которая изменяется во времени за счет окисления на воздухе.

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемые международными системами цитирования:

- [A1] Kozhukhov, A.S. The initial stages of atomic force microscope based local anodic oxidation of silicon / A.S. Kozhukhov, D.V. Sheglov, L.I. Fedina and A.V. Latyshev // AIP ADVANCES – 2018. – Vol. 8 – P. 025113.
- [A2] Кожухов, А.С. Обратимая электрохимическая модификация поверхности полупроводников зондом атомно-силового микроскопа / А.С. Кожухов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев // Физика и техника полупроводников – 2017. – Т. 51, В. 4 – СС. 443–445.

- [A3] Kozhukhov, A.S. Highly conductive indium nanowires deposited on silicon by dip-pen nanolithography / Anton Kozhukhov, Anatoliy Klimenko, Dmitriy Shcheglov, Vladimir Volodin, Natalya Karnaeva, and Alexander Latyshev // Journal of Applied Physics – 2015. – Vol. 117 – P. 145305.
- [A4] Кожухов, А.С. Индиевые нанопроволоки на поверхности кремния / А.С. Кожухов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев // Физика и техника полупроводников – 2016. – Т. 50, В. 7. – СС. 918–920.
- [A5] Kozhukhov, A S. Conductive indium nanowires deposited on silicon surface by dip-pen nanolithography / A S Kozhukhov, D V Shcheglov, A V Latyshev // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series – 2017. – Vol. 917 – P. 032005.

Тезисы докладов и труды конференций:

- [A6] Kozhukhov, A.S. DPN-generated indium nanowires on silicon surface / Anton Kozhukhov, Dmitriy Shcheglov, Alexander Latyshev // Proceedings of the XVIII International Conference Opto-, Nanoelectronics, Nanotechnology and Microsystems, Ulyanovsk – June 24-26, 2015. – PP. 120-121.
- [A7] Kozhukhov, A.S. Conductive DPN-fabricated indium nanowires on silicon surface / A.S. Kozhukhov, D.V. Shcheglov // Материалы 3-й международной Школы-семинара «Фотоника нано- и микроструктур», Томск – 7–11 сентября, 2015. – С. 8.
- [A8] Kozuhkov, A.S. Electrochemical modification of semiconductor surface by AFM probe / A.S. Kozhukhov, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev // Материалы школы-конференции «Second Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials», г. Владивосток – 2013.
- [A9] Kozhukhov, A.S. Surface properties modulation by AFM probe / Anton S. Kozhukhov, Dmitriy V. Sheglov, Alexander V. Latyshev // Материалы школы-конференции «Japan-Russian workshop on advanced materials synthesis process and nanostructure», Япония, г. Сендай – 2013. – P. B20.

- [A10] Kozhukhov, A.S. AFM Tip-induced Modification of Semiconductor Surface Properties / Anton S. Kozhukhov, Dmitriy V. Sheglov, Alexander V. Latyshev // Proceedings 13th Int. Conf. and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices Erlagol, Altai – 2012. – PP. 23–25.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность Людмиле Ивановне Феединой за активную поддержку на всех этапах выполнения работы, за участие в обсуждении результатов, за помощь в осмыслении механизмов локального анодного окисления поверхности кремния и полевого испарения металлов.

Автор благодарит коллег: Юрия Алексеевича Живодкова за анализ химического состава поверхности образцов использованием системы Oxford Instruments X-Max, установленной в сканирующем электронном микроскопе Zeiss 1540 XB, Сергея Васильевича Ситникова — за создание образцов с широкими сингулярными участками, Дмитрия Игоревича Рогило — за ценные советы.

Автор выражает благодарность научному руководителю Дмитрию Владимировичу Щеглову и директору ИФП СО РАН Александру Васильевичу Латышеву за помощь в проведении экспериментов с использованием современного научного оборудования и за ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng, Cui. Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits / Cui Zheng // Springer – 2008. – P. 335.
2. Ткаченко, В. А. Амплитуда осцилляций Ааронова–Бома в малых баллистических интерферометрах / В.А. Ткаченко, З.Д. Квон, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, А.И. Торопов, О.А. Ткаченко, Д.Г. Бакшеев, А.Л. Асеев // Письма в ЖЭТФ – 2004. – Т.79, №3 – СС. 168–172.
3. Gómez-Moñivas, S. Field-Induced Formation of Nanometer-Sized Water Bridges / S. Gómez-Moñivas, J. José Sáenz, M. Calleja, and R. García // Phys. Rev.Lett – 2003. –Vol. 91 – P. 056101.
4. Avouris, P. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication/ Avouris P, Hertel T, Martel R //Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71 – PP. 285–287.
5. Stievenard, D. Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation/ Stievenard D, Fontaine P, Dubois E // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70 – P. 3272.
6. Wagner, C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs / C.Wagner // Z. physik. Chem. (B). – 1933. – B21.
7. Mott, N.F. A theory of the formation of protective oxide films on metals / N.F. Mott // Trans. Farady Soc. – 1939. – Vol. 35 – P. 1175.
8. Cabrera, N. Theory of the oxidation of metals / N Cabrera and N. F. Mott // Rep. Prog. Phys. – 1949. – Vol. 12 – P. 163.
9. Fromhold, A.T. Theory of metal oxidation / A.T. Fromhold // V1: Fundamentals, North Holland Publishing Company, Amsterdam – 1976.
10. Salaita, K. Applications of dippen nanolithography / Salaita K, Wang Y and Mirkin C A. // Nat. Nanotechnol. – 2007. – Vol. 2, No. 145 – P. 55.
11. Nelson, B. A. Direct deposition of continuous metal nanostructures by thermal dip-pen Nanolithography / B. A. Nelson, W. P. King, A. R. Laracuenta, P. E. Sheehan, and L. J. Whitman // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88 – P. 033104.

12. Mamin, H. J. Atomic Emission from a Gold Scanning-Tunneling-Microscope Tip / H. J. Mamin, P. H. Guethner, and D. Rugar // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – Vol. 65 – P. 2418.
13. Koyanagi, H. Field evaporation of gold atoms onto a silicon dioxide film by using an atomic force microscope / H. Koyanagi, S. Hosaka, R. Imura, M. Shira // *APL* – 1995. – Vol. 67 – P. 2609.
14. Shmargunov, A. V. AFM study of charging of the Au–n-GaAs contact / A.V. Shmargunov, V.G. Bozhkov, V.A. Novikov // *Microelectronic Engineering.* – 2015. – Vol. 133. – PP. 73–77.
15. Shen, Jian. Study of asymmetric charge writing on Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by Kelvin probe force microscopy / Jian Shen, Huizhong Zeng, Zhihong Wang, Shengbo Lu, Huidong Huang, Jingsong Liu // *Applied Surface Science.* – 2006. – Vol. 252. – PP. 8018–8021.
16. Binnig, G. Atomic Force Microscope / G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 56, No. 9 – PP. 930–933.
17. Бараш, Ю.С. "Силы Ван-дер-Ваальса" / Ю.С. Бараш // М: "Наука" – 1988. – С. 344.
18. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии, Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В. Л. Миронов // г. Нижний Новгород – 2004.
19. Matsumoto, K. Room temperature operated single electron transistor made by STM/AFM nano-oxidation process / K. Matsumoto // *Physica B: Condensed Matter* – 1996. – Vol. 227 – PP. 92–94.
20. Dagata, J.A. Role of space charge in scanned probe oxidation / J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84 – P. 6891.
21. Sugimura, H. Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: a humidity effect on nanolithography / H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, and H. Masuhara // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 63 – P. 1288.

22. Konsek, S.L. Selective surface modifications with a scanning tunneling microscope / S.L. Konsek, R.J.N. Coope, T.P. Pearsall, and T. Tiedje // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 70. – P. 1846.
23. Dagata, A. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air / A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, and J. Bennett // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 56 – P. 2001.
24. Garcia, D. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation / D. Garcia, M. Calleja, and F. Perez-Murano // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72– P. 2295.
25. Dagata, J. A. Understanding scanned probe oxidation of silicon / J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, and H. Yokoyama // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73 – P. 271.
26. Fontaine, P. A. Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen-passivated silicon / P. A. Fontaine, E. Dubois, and D. Stievenard // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84 – P. 1776.
27. Snow, E. S. The kinetics and mechanism of scanned probe oxidation of Si / E. S. Snow, G. G. Jernigan, and P. M. Campbell // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76 – P. 1782.
28. Servat, J. Nanometer scale lithography of silicon (100) surfaces using tapping mode atomic force microscopy / J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz, F. Pe´rez-Murano, N. Barniol, G. Abadal, and X. Aymerich // *J. Vac. Sci. Technol. A* – 1996. – Vol. 14 – P. 1.
29. Yasutake, M. Modification of silicon surface using atomic force microscope with conducting probe / M. Yasutake, Y. Y. Ejiri, and T. Hattori // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 1, No. 32 – P. L1021.
30. Teuschler, T. Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111): H by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and

- kinetics / T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, and L. Ley // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67 – P. 3144.
31. Gordon, A.E. Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes / A.E. Gordon, R.T. Fayfield, D.D. Litfin, and T.K. Higman // *J. Vac. Sci. Technol. B* – 1995. – Vol. 13 – P. 2805.
32. Massoud, H. Z. Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime: I. Experimental Results / H. Z. Massoud, J. D. Plummer, and E. A. Irene // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – Vol. 132 – P. 2685.
33. Deal, B. E. General relationship for the thermal oxidation of silicon / B. E. Deal and A. S. Grove // *J. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 36 – P. 3770.
34. Monch, W. *Semiconductor Surfaces and Interfaces* / W. Monch // Springer, Berlin – 1993. – P. 287.
35. Fowler, R. H. Electron Emission in Intense Electric Fields / R. H. Fowler and L. Nordheim // *Proc. R. Soc. London, Ser. A* – 1928. – Vol. 119 – P. 173.
36. Wang, Wechung Maria. Dip-Pen Nanolithography of Electrical Contacts to Single-Walled Carbon Nanotubes / Wechung Maria Wang, Melbourne C. LeMieux, Selvapraba Selvarasah, Mehmet R. Dokmeci and Zhenan Bao // *ACS Nano* – 2009. – Vol. 3, No. 11 – PP. 3543–3551.
37. Lee, Woo-Kyung. Direct-write polymer nanolithography in ultra-high vacuum / Woo-Kyung Lee, Minchul Yang, Arnaldo R. Laracuente, William P. King, Lloyd J. Whitman and Paul E. Sheehan // *Beilstein J. Nanotechnol* – 2012. – Vol. 3 – PP. 52–56.
38. Jiang, H. Z. Dip-pen patterning and surface assembly of peptide amphiphiles / H. Z. Jiang & S. I. Stupp // *Langmuir* – 2005. – Vol. 21 – PP. 5242–5246.
39. Lim, J. H. Direct-write dip-pen nanolithography of proteins on modified silicon oxide surfaces / Jung-Hyurk Lim, David S. Ginger, Ki-Bum

- Lee, Jungseok Heo, Jwa-Min Nam, Chad A. Mirkin // *Angew. Chem. Int. Edn* – 2003. – Vol. 42 – PP. 2309–2312.
40. Weeks, B.L. Effect of dissolution kinetics on feature size in dip-pen nanolithography / Weeks B.L, Noy A, Miller A.E., De Yoreo J.J. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88 – P. 255505.
41. Bullen, David. Electrostatically actuated dip pen nanolithography probe arrays / David Bullen, Chang Liu // *Sensors and Actuators A* – 2006. – Vol. 125 – PP. 504–511.
42. Piner, R. D. “Dip-pen” nanolithography / Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S. H. & Mirkin, C. A. // *Science* – 1999. – Vol. 283 – PP. 661–663.
43. Miiller, E. W. *Field ion Microscopy, Principles and Applications* / E. W. Miiller and T. T. Tsong // Elsevier, New York – 1969.
44. Röllgen, F. W. "Principles of Field Desorption Mass Spectrometry (Review)". *Ion Formation from Organic Solids* / F. W. Röllgen // *Springer Series in Chemical Physics* – 1983. – Vol. 25 – PP. 2–13.
45. Beckey, H.D. *Field ionization mass spectrometry* / H.D. Beckey // *Research/Development* – 1969. – Vol. 20, No. 11 – P. 26.
46. Schottky, W. Über kalte und warme Elektronenentladungen / W. Schottky // *Z. Phys.* – 1923. – PP. 14–63.
47. Gomer, R. Erratum: Field Emission from Metal Whiskers / R. Gomer, A. J. Melmed // *J. Chem. Phys.* – 1959. – Vol. 31 – P. 341.
48. Miiller, E. W. *Progress in Surface Science* / E. W. Miiller and T. T. Tsong, // Pergamon, Oxford – 1974. – Vol. 4.
49. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* / C. Kittel // Wiley, New York – 1976.
50. Hotop, H. Binding energies in atomic negative ions / H. Hotop and W. C. Lineberger // *Journal of Physical and Chemical Reference Data* – 1975. – Vol. 4 – PP. 539.

51. Chang, C.S. Field evaporation between a gold tip and a gold surface in the scanning tunneling microscope configuration / C.S. Chang, W.B. Su, and T.T. Tsong // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 72, No. 4 – P. 574.
52. Lang, N. D. Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy / N. D. Lang // *Phys. Rev. B* – 1988. – Vol. 37 – P. 10395.
53. Abraham, D. W. Surface modification with the scanning tunneling microscope / D. W. Abraham, H. J. Mamin, E. Ganz, and J. Clarke // *IBM J. Res. Dev.* – 1986. – Vol. 30 – P. 492.
54. Li, Y. Z. Writing nanometer-scale symbols in gold using the scanning tunneling microscope / Y. Z. Li, L. Vazquez, R. Piner, R. P. Andres, and R. Reifengerger // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 54 – PP. 1424.
55. Emch, R. Characterization and local modification of atomically flat gold surfaces by STM / R. Emch, J. Nogami, M. M. Dovek, C. A. Lang, and C. F. Quate // *J. Microsc* – 1988. – Vol. 152 – P. 129.
56. Marella, P. F. Modeling of laser planarization of thin metal films / P. F. Marella, DB Tuckerman and R. F. Pease // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 55 – P. 2366.
57. Tsong, T.T. Field ion image formation / T.T. Tsong // *Surf. Sci.* – 1978. – Vol. 70 – PP. 211–233.
58. Le've^que, G. Measurements of electric potential in a laser diode by Kelvin Probe Force Microscopy / G. Le've^que, P. Girard, E. Skouri, D. Yarekha // *Applied Surface Science* – 2000. – Vol. 157 – PP. 251–255.
59. Анкудинов, А. В. Сканирующая кельвин-зонд-микроскопия утечки дырок из активной области работающего инжекционного полупроводникового лазерного диода / А. В. Анкудинов, А. Н. Титков // *Физика и техника полупроводников* – 2006. – Т. 40, В. 8 – СС. 1009–1016.
60. Nakagiri, N. Effects of an adsorbed water layer and self-assembled organosilane monolayers on scanning probe microscopy of silicon pn

- structures / N. Nakagiri, H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai // *Surface Science* – 2003. – Vol. 532–535 – PP. 999–1003.
61. Торхов, Н. А. Исследование распределения потенциала на локально металлизированной поверхности n-GaAs методом атомно-силовой микроскопии / Н. А. Торхов, В. Г. Божков, И. В. Ивонин, В. А. Новиков // *Поверхность* – 2009. – № 11 – СС. 57–66.
62. Kwak, K.J. Observation of stretched single DNA molecules by Kelvin probe force microscopy / K.J. Kwak, S. Yoda, M. Fujihira // *Applied Surface Science* – 2003. – Vol. 210 – PP. 73–78.
63. Shiota, T. The surface potential of the Si nanostructure on a Si (1 1 1) 7×7 surface generated by contact of a cantilever tip / T. Shiota, K. Nakayama // *Applied Surface Science* – 2002. – Vol. 202 – PP. 218–222.
64. Sommerhalter, Ch. Kelvin probe force microscopy in ultra high vacuum using amplitude modulation detection of the electrostatic forces / Ch Sommerhalter // *Applied Surface Science* – 2000. – Vol. 157 – PP. 263–268.
65. Rohwerder, Michael. Microscopic aspects of electrochemical delamination: an SKPFM study / Michael Rohwerder, Elke Hornung, Martin Stratmann // *Electrochimica Acta* – 2003. – Vol. 48 – PP. 1235–1243.
66. Ikeda, Hiroya. Local Dielectric Characteristics of Ultra-Thin SiO₂ Films Formed on Si(100) Surfaces / Hiroya Ikeda, Norihiro Kurumado, Kenji Ohmori // *Surface Science* – 2001. – Vol. 493, No. 1–3 – PP. 653–658.
67. Pinsky, Peter M. Modeling, Simulation and Characterization of Atomic Force Microscopy Measurements for Ionic Transport and Impedance in PEM Fuel Cells / Peter M. Pinsky, David M. Barnett, Yongxing Shen // *GCEP Final Report* – 2008.
68. Metois, J. J. Measuring the surface stress polar dependence / J. J. Metois, A. Saul, P. Muller // *Nature Materials* – 2005. – Vol. 4 – PP. 238–242.

69. Малюченко, Н. В. Исследование структурных особенностей белков прерывисто-контактным методом атомно-силовой микроскопии / Н. В. Малюченко, А. Г. Тоневицкий, М. Н. Савватеев // Биофизика – 2003. – Т. 48, В. 5 – СС. 830–836.
70. Nonnenmacher, M. Kelvin probe force microscopy / M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 58 – P. 2921.
71. Lee, Jongjin. Direct observation of internal potential distributions in a bulk heterojunction solar cell / Jongjin Lee, Jaemin Kong, Heejoo Kim, Sung-Oong Kang, and Kwanghee Lee // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 99 – P. 243301.
72. Moores, Brad. Kelvin probe force microscopy in application to biomolecular films: frequency modulation, amplitude modulation, and lift mode / Brad Moores, Francis Hane, Lukas Eng, Zoya Leonenko // Ultramicroscopy – 2010. – Vol. 110 – PP. 708–711.
73. Sorokina, K. L. Atomic force microscopy modified for studying electric properties of thin films and crystals. Review / K. L. Sorokina and A. L. Tolstikhina // Crystallography Reports – 2004. – Vol. 49, No. 3 – PP. 476–499.
74. Ситников, С. В. Способ формирования плоской гладкой поверхности твердотельного материала / С. В. Ситников, С.С. Косолюбов, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев // патент РФ № 2453874.
75. Sitnikov, S. Attachment-Detachment Limited Kinetics on Ultra-Flat Si(111) Surface under Etching with Molecular Oxygen at Elevated Temperatures / S. Sitnikov, S. Kosolobov, A. Latyshev // Surf. Sci. – 2015. – Vol. 633 – PP. L1–L5.
76. Ong, W.J. Real time dynamics of Si magic clusters mediating phase transformation: Si(111)-(1×1) to (7×7) reconstruction revisited / W.J. Ong, E. S. Tok // Surface Science – 2012. – Vol. 606 – PP. 1037–1044.

77. Щеглов, Д.В. Кремниевая метрология в развитии нанотехнологий / Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, А.В. Латышев // Новосибирск, Параллель – 2018. – С. 184.
78. Latyshev, A.V. Transformations on clean Si (111) stepped surface during sublimation / A.V. Latyshev, A.L. Aseev, A.B. Krasilnikov, S.I. Stenin // Surface Science Letters – 1989. – Vol. 213, No. 1 – P. A214.
79. Latyshev, A.V. Direct REM observation of structural processes on clean silicon surfaces during sublimation, phase transition and epitaxy / A.V. Latyshev, A.B. Krasilnikov, A.L. Aseev // Applied Surface Science – 1992. – Vol. 60–61 – PP. 397–404.
80. ЛАТЫШЕВ, А.В. Моноатомные ступени на поверхности кремния / ЛАТЫШЕВ А.В., АСЕЕВ А.Л. // УФН – 1998. – Т. 168 – СС. 1117–1127.
81. Rogilo, D.I. Adatom Concentration Distribution on an Extrawide Si(111) Terrace during Sublimation / Rogilo D.I., Rybin N.E., Fedina, L.I., Latyshev, A.V. // Optoelectronics Instrumentation and Data Processing – 2016. – Vol. 52, No. 5 – PP. 501–507.
82. Ong, W. Self-assembly, dynamics, and structure of Si magic clusters / W Ong, E S Tok, H Johll, H C Kang // Phys. Rev. B – 2009. – Vol. 79 – P. 235439.
83. Fedina, L.I. Precise surface measurement at the nanoscale / L.I. Fedina, D.V. Sheglov, S.S. Kosolobov, A.K. Gutakovskii, A.V. Latyshev // Meas. Scie. Tech. – 2010. – Vol. 21, No. 5. – P. 054004.
84. Smet, Direct J. Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene / J. Smet, D. A. Muller, and U. Kaiser // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12 – PP. 1081–1086.
85. Morita, M. Growth of native oxide on a silicon surface / M. Morita, T. Ohmi, E Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada // J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 68, No. 3 – PP. 1271–1282.
86. Borman, U. D. Direct Observation of the Layer-By-Layer Growth of Initial Oxide Layer on Si(100) Surface during Thermal Oxidation /

- U. D. Borman, E. P. Gusev, Yu. Yu. Lebedinskii, and U. I. Troyan // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 67 – P. 2387.
87. Alkauskas, A. Band Offsets at Semiconductor-Oxide Interfaces from Hybrid Density Functional Calculations / A. Alkauskas, P. Broqvist, F. Devynck, and A. Pasquarello // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101 – P. 106802.
88. Рыболовлева, Н.А. «Способ формирования контактного столба многоконтактного гибридного соединения» / Н.А. Рыболовлева, Н.А. Валишева, Н.Б. Кузьмин, Н.Р. Вицина, А.Р. Новоселов, И.Г. Косулина // Патент №2392690, Бюллетень изобретений №17 от 20.06.2010. Приоритет от 26.05.2009.
89. Новоселов, А.Р. Оплавленные индиевые столбы в технологии сборки ИК ФПУ. / А.Р. Новоселов, И.Г. Косулина, А.Г. Паулиш, Н.Б. Кузьмин, В.В. Васильев, Н.А. Валишева // Прикладная физика – 2010. – №5 – СС. 77–80.
90. Latyshev, A.V. Peculiarities of step bunching on Si(001) surface induced by DC heating / A.V. Latyshev, L.V. Litvin, A.L. Aseev // Applied Surface Science – 1998. – Vol. 130–132 – PP. 139–145.
91. Кузнецов, В.Л. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов / В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева, И.Н. Мазов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2004. – Т. XLVIII, № 5 – СС. 37–45.
92. Volodin, V.A. Femtosecond laser induced formation of Si nanocrystals and amorphous Si clusters in silicon-rich nitride films / V.A. Volodin, T.T. Korchagina, J. Koch, B.N. Chichkov // Physica E – 2010. – Vol. 42, No. 6 – PP. 1820–1823.
93. Volodin, V.A. Formation of Ge and GeSi nanocrystals in GeO_x/SiO₂ multilayers / V.A. Volodin, D.V. Marin, H. Rinnert, M. Vergnat // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – Vol. 46 – P. 275305.