

На правах рукописи



Кожухов Антон Сергеевич

**Модификация свойств поверхности полупроводников при
воздействии зондом атомно-силового микроскопа**

01.04.07 –Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Щеглов Дмитрий Владимирович, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Ивонин Иван Варфоломеевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», профессор кафедры физики полупроводников;

Величко Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет», профессор кафедры полупроводниковых приборов и микроэлектроники.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».

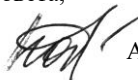
Защита состоится «15» июня 2021 г. в 16:30 часов на заседании диссертационного совета Д 003.037.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, по адресу: 630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, д. 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФП СО РАН: <https://www.isp.nsc.ru/obrazovanie/dissertatsionnyj-sovet/zasedaniya/kozhukhov-anton-sergeevich>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук



Артур Григорьевич Погосов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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, АСМ) [1]. Локальное окисление в 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 или изменение их электрофизических свойств без изменения морфологии поверхности. 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 ЛАО лежит электрическое поле, инициирующее дрейф ионов-реагентов в зону реакции через электролит, а в атмосферных условиях в АСМ – через слой адсорбированной воды на поверхности [3]. 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, несмотря на то, что к настоящему времени имеется множество работ, посвященных ЛАО, детально влияние шероховатости на этот процесс не исследовано, поэтому приведенные в них механизмы противоречивы [4,5]. В большинстве экспериментов наблюдается степенная или логарифмическая кинетика роста оксида [4,6,7,8,9]. В то же время зависимость роста высоты областей ЛАО от величины приложенного потенциала аппроксимируется линейной функцией [5], которая соответствует классической модели Вагнера [6]. 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 упоминалось выше, для создания функциональных структур с помощью зондовой микроскопии необходимы проводящие каналы на поверхности полупроводников. Одним из распространенных способов их создания является технология «Dip-Pen» Nanolithography (DPN) [10]. Этот метод подразумевает нагрев металла до температуры плавления, поэтому метод пригоден для металлов с низкой температурой плавления, таких как индий [11]. При переносе жидкого индия с зонда АСМ металл окисляется в атмосферных условиях, что приводит к катастрофическому увеличению его сопротивления до $2,5 \cdot 10^4$ Ом·см [11] по сравнению с чистым индием ($8,37 \cdot 10^{-6}$ Ом·см). Другим способом создания проводящих каналов с помощью зондовых микроскопов является полевое испарение металла при приложении потенциала к зондам [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 испарение золота было реализовано в АСМ (в вакууме) на изолирующую поверхность SiO_2 [13]. Данные о полевым испарении других металлов, способных окисляться, в литературе отсутствовали. Было неясно, может ли этот метод улучшить проводимость создаваемых наноструктур по сравнению с технологией DPN.

Третьим важным аспектом при формировании функциональных наноструктур с помощью зонда АСМ является возможность локально измерять и изменять их поверхностный потенциал и связанные с ним свойства поверхности без изменения

ее морфологии. При этом изменение поверхностного потенциала в условиях вымораживания влаги из атмосферы достигается локально в местах «касания» зондом поверхности, которые характеризуются 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). Эта методика позволяет измерять поверхностный потенциал исследуемой структуры (десятки милливольт) методом прямого измерения амплитуды осцилляций зонда, происходящих на первой моде резонансной частоты, при приложении потенциала между зондом и поверхностью [14]. Однако имеющиеся в литературе сведения о методике изменения поверхностного потенциала зондом АСМ носят лишь качественный характер [15].

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**:

1. 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;

2. 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;

3. 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:

Изучены и дополнены данные о процессах, инициируемых зондом АСМ на поверхности полупроводников, которые отражены в следующих результатах:

1. Впервые показано, что окисление поверхности Si(111) зондом АСМ на воздухе осуществляется бислоино, когда каждый бислой Si трансформируется в бислой оксида толщиной $\sim 0,7$ нм. При этом рост каждого последующего бислоя 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 сформированных 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 представлялись на следующих конференциях:

XXII Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2018), The XVIII International Conference OPTO-, NANOELECTRONICS, NANOTECHNOLOGY AND MICROSYSTEMS (Ульяновск, 2015), 4th International School and Conference 'Saint-Petersburg OPEN 2017 (Санкт-Петербург, 2017), 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. Написание статей и обсуждение результатов проводилось совместно с соавторами опубликованных работ. Соискатель лично представил результаты на 7 российских и международных конференциях. 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.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами, общих выводов, списка литературы из 93 наименований. Основное содержание диссертации изложено на 99 страницах и включает 43 рисунка и 2 таблицы.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и выносимые на защиту положения; даётся краткий обзор диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор методов локальной модификации свойств поверхности с помощью зонда АСМ, 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 ЛАО в условиях отсутствия контроля шероховатости поверхности. Рассмотрена известная технология DPN по переносу жидких металлов с нагретого зонда АСМ на воздухе, главным недостатком которой является окисление металла. Проанализированы возможности полевого испарения металла с зондов АСМ или СТМ в атмосферных условиях, которое реализовано только для не окисляющегося на воздухе золота. Дан анализ возможностей 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 исследований процесса ЛАО под зондом АСМ при использовании ультра-широкой атомно-гладкой террасы Si(111) с предельно малой шероховатостью, не превышающей 0,08 нм, и вариации толщины исходного оксида на такой террасе до проведения ЛАО. Результаты данной главы опубликованы в работах [A1,A8].

Технология создания ультра-широких террас Si(111) при сублимации в сверхвысоком вакууме была ранее разработана в Институте физики полупроводников СО РАН [16]. Такие «гладкие» террасы с контролируемой атомной шероховатостью, зависящей от скорости охлаждения поверхности и не превышающей $0,05 \div 0,08$ нм, являются перспективными для решения метрологических задач в развитии нанотехнологий, например, визуализации моноатомных ступеней оптической микроскопией [17]. Топографические АСМ-изображения такой террасы при малом и большом увеличениях представлены на Рисунках 1а и 1б. Из-за очень большого размера террасы, контраст АСМ-изображения трудно выровнять, вследствие

чего на нем возникают темные полосы, не отражающие реальную морфологию поверхности. Этот артефакт легко проверяется поворотом образца на 90° , при котором полосы на АСМ-изображении не изменяют своего направления [17].

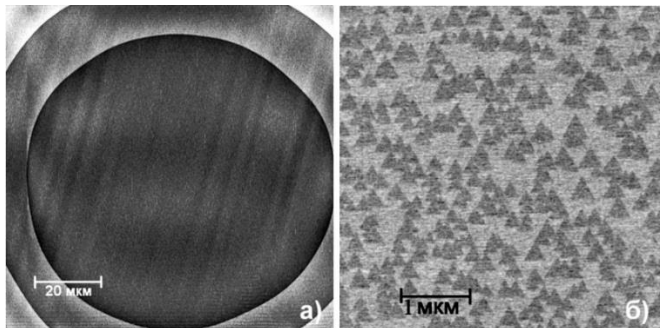


Рисунок 1. а) (100×100 мкм²) АСМ-изображение ультра-широкой атомно гладкой террасы Si(111), разработанной в ИФП СО РАН [16]; б) увеличенное (5×5 мкм²) АСМ-изображение нижней террасы Si(111) с шероховатостью 0,08 нм.

Ультра-широкая терраса с размером ~ 90 мкм содержит темные треугольные углубления, где формируется сверхструктура Si(111) – (7×7) при охлаждении образца в СВВ ОЭМ. Светлые области соответствуют участкам с кластерами избыточных адатомов, которые возникают из-за отсутствия стоков (ступеней) для адатомов на широкой террасе при росте сверхструктуры. Среднеквадратичная шероховатость такой поверхности, связанная с перепадом высот темных и светлых областей, составляет $\sim 0,08$ нм [17].

Как было показано в одной из пионерских работ по ЛАО [4], даже при шероховатости исходной поверхности Si(001) в $\sim 0,12$ нм кинетические и полевые зависимости ЛАО не поддаются простой интерпретации и определению механизма начального роста оксида. В частности, неясной является природа вариации порогового значения потенциала, инициирующего ЛАО. Поэтому в наших экспериментах с целью повышения точности измерений высоты ЛАО использовались атомно-гладкие террасы Si(111) с шероховатостью 0,08 нм, на которых создавались большие массивы точек ЛАО – (10×10) с расстоянием между ними в несколько микрометров. При выдержке террасы на воздухе в течении нескольких часов, она покрывалась естественным оксидом, толщина которого по данным высокоразреша-

ющей электронной микроскопии составляла $\sim 0,7$ нм [18] и соответствовала бислойной структуре оксида, формирующейся из бислоя Si(111). Существование двумерного (freestanding) бислоя оксида кремния с толщиной около 0,7 нм показано в [19].

На Рисунке 2а представлено изображение массивов точек ЛАО – (10×10) , созданных при варьировании потенциала на зонде АСМ в интервале от -3 В до -11 В с шагом 0,5 В. Эксперименты проведены при одинаковых значениях влажности (45 %) и температуры (22°C). На Рисунке 2б представлено увеличенное изображение массива точек ЛАО, созданного при потенциале -9 В, а на Рисунке 2в показан соответствующий профиль рельефа поверхности данного массива. Массив из 100 точек ЛАО позволяет определить его высоту с меньшей погрешностью путем простого усреднения по высоте всех точек.

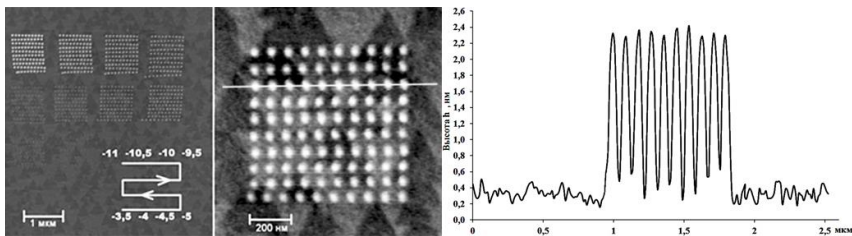


Рисунок 2. а) Топографическое АСМ-изображение поверхности Si(111) с массивами точек ЛАО – (10×10) при вариации потенциала на зонде АСМ; б) увеличенное АСМ-изображение массива точек ЛАО, полученного при -9 В; в) профиль рельефа поверхности для массива, показанного на рисунке б).

Полученные зависимости высоты массивов ЛАО h от приложенного потенциала V представлены на Рисунке 3 для двух состояний исходной поверхности: с естественным оксидом толщиной 0,7 нм (Рис. 3а) и предварительно окисленной в KNO_3 до толщины 1,7 нм (Рис. 3б). 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 [20] в отсутствие контроля шероховатости поверхности. Однако в нашем случае отчетливо видно, что на приращение высоты ЛАО в $\sim 0,7$ нм для первого слоя требуется увеличение отрицательного потенциала на -3 В. Очевидно, что исходная атомная шероховатость поверхности оказывает наибольшее влияние на разброс по высоте точек ЛАО при росте первых трех слоев.

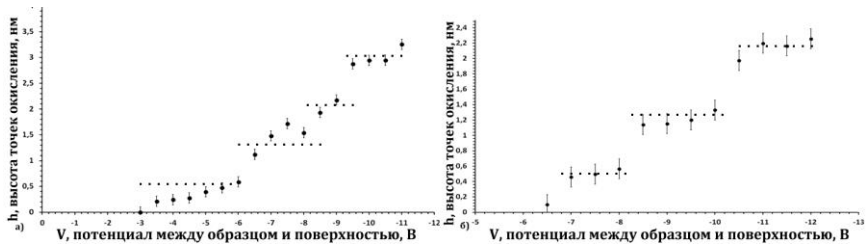


Рисунок 3. а) Зависимость высоты островков окисления от потенциала между зондом и поверхностью с естественным оксидом, б) Зависимость высоты островков окисления от потенциала между зондом и поверхностью с анодным оксидом толщиной 1,7 нм.

Ярко выраженный ступенчатый характер зависимости $h(V)$ с периодом по высоте в 0,7 нм, соответствующим толщине одного бислоя оксида, но слегка уменьшающимся значением V до -2,5 В на один бислой, наблюдается в процессе ЛАО через более толстый исходный слой оксида в 1,7 нм (Рис. 3б). Это уменьшение, по-видимому, связано с общим ростом упругих напряжений в границе раздела Si/исходный оксид и зоне роста ЛАО при увеличении толщины исходного оксида и их влиянием на величину порогового потенциала, инициирующего процесс ЛАО. Данный вопрос требует дальнейших исследований. Отметим, что погрешность в оценке вариации потенциала на бислой по зависимости $h(V)$ на Рисунке 3б составляет $-3 \text{ В} \pm 0,25 \text{ В}$, 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 [21]. Слоевой механизм роста оксида при термическом окислении был также показан с помощью фотоэлектронной спектроскопии в [22]. Однако для анодного окисления под зондом АСМ ступенчатая зависимость $h(V)$ получена нами впервые. Найденная величина потенциала в -3 В, инициирующая окисление каждого бислоя кремния, коррелирует с известной разницей положения краев зон на границе раздела оксид-кремний $\sim 3,2 \text{ эВ}$ (band offset) и прямо указывает на реализацию квантового механизма Мотта (туннелирование электрона) как лимитирующего окисление фактора.

В соответствии с недавними первопринципными расчетами эта величина составляет 3,3 эВ [23]. Подтверждением этому служит также значение порогового потенциала в -3 В для окисления террасы Si(111) с естественным оксидом (Рис. 3а), толщина которого, как было показано ранее в [18], при выдержке на воздухе в течении нескольких часов составляет $\sim 0,7$ нм.

Третья глава посвящена изучению реализации полевого испарения индия с зонда АСМ на окисленную поверхность Si(111) при приложении положительного/отрицательного потенциала к зонду для создания высокопроводящих индиевых наноструктур. Результаты данной главы опубликованы в работах [А3 – А7].

Полевое испарение – это индуцированный полем процесс, при котором происходит удаление атомов с поверхности за счет высокой напряженности поля, составляющей обычно 2 – 5 В/Å в ионно-полевой микроскопии [24]. Этот процесс применительно к созданию металлических наноструктур с помощью зондовых микроскопов, работающих в атмосферных условиях и в вакууме, исследован преимущественно для Au, которое не окисляется на воздухе [12,13]. Величина критической напряженности поля при полевым испарении Au на проводящую поверхность Au(111) составляет $\sim 0,4$ В/Å [12], а при испарении на окисленную поверхность Si(111) возрастает до 2,5 В/Å и 1,1 В/Å для (+) и (-) потенциалов, соответственно [13]. Других сведений в литературе, касающихся, например, нагрева зонда эмиссионными токами и возможного окисления металла (или его отсутствия) при полевым испарении с зондов АСМ и СТМ до проведения наших исследований не было. Важный вопрос, связанный с окислением, мог быть решен при реализации полевого испарения окисляющегося на воздухе металла, например, *In* и сравнения сопротивления полученных структур с такими же, созданными при жидком переносе *In* с нагретого зонда АСМ по технологии DPN, когда фактически осаждается оксид индия [11].

Для реализации полевого испарения индия с зонда АСМ его тонкий слой наносился на поверхность зонда методом термического напыления. Визуализация индия на поверхности зонда осуществлялась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Рис. 4). При полевым испарении необходимо было обеспечить среднеквадратичную шероховатость поверхности Si(111), не превышающую характерное расстояние между зондом и поверхностью ($3 \div 5$ Å). Этому

условию удовлетворяли поверхности Si(111) с размером террас 1 – 5 мкм, подготовленные эшелонированием атомных ступеней на исходной поверхности при сублимации [25]. Далее поверхность Si(111) окислялась в KNO_3 до образования оксида толщиной 10 нм.

Обнаружено, что полевое испарение индия с зонда АСМ реализуется при превышении положительного значения потенциала V на зонде +4 В, которое

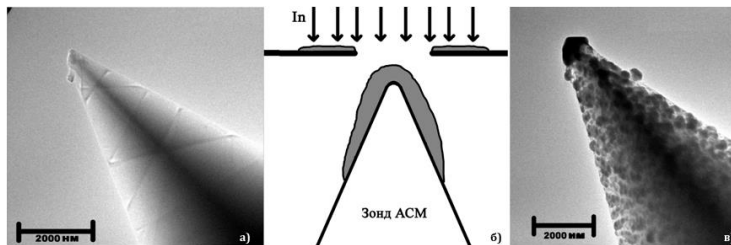


Рисунок 4. а) ПЭМ-изображение зонда АСМ до напыления индия, б) Схема напыления, в) ПЭМ-изображение зонда АСМ после напыления индия.

является пороговым, а при потенциале +10 В резко усиливается при более сильном взаимодействии с поверхностью (10^{-6} Н). Полевая зависимость высоты индиевых структур $h(V)$ имеет довольно сложный характер, – с насыщением при малых значениях V и почти линейным ростом h в интервале 7–10 В как при слабом (10^{-7} Н), так и более сильном (10^{-6} Н) взаимодействии зонда с поверхностью. При приложении отрицательного потенциала к зонду АСМ (в вакууме) в исследованном интервале значений (до -25 В) десорбция индия не наблюдается. Элементный анализ индиевых наноструктур, проведенный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, показал, что они состоят из чистого индия. Это указывает на отсутствие окисления индия в процессе осаждения и, следовательно, на отсутствие нагрева зонда в процессе осаждения, по крайней мере, не превышающего температуру плавления индия 156°C, что подтверждает полевой механизм испарения In с зонда АСМ.

Нанесение индия на поверхность Si(111) осуществлялось при движении зонда АСМ вдоль поверхности со скоростью 0,1 мкм/с. На Рисунках 5а и 5б представлены топографическое АСМ-изображение индиевых структур и соответствующий профиль рельефа. Видно, что при их высоте $h = 1,2$ нм, ширина достигает

100 нм. Структурное состояние индия было проанализировано с помощью рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) от контрольного кремния (кривая 1), участка окисленной поверхности Si(111) без индия

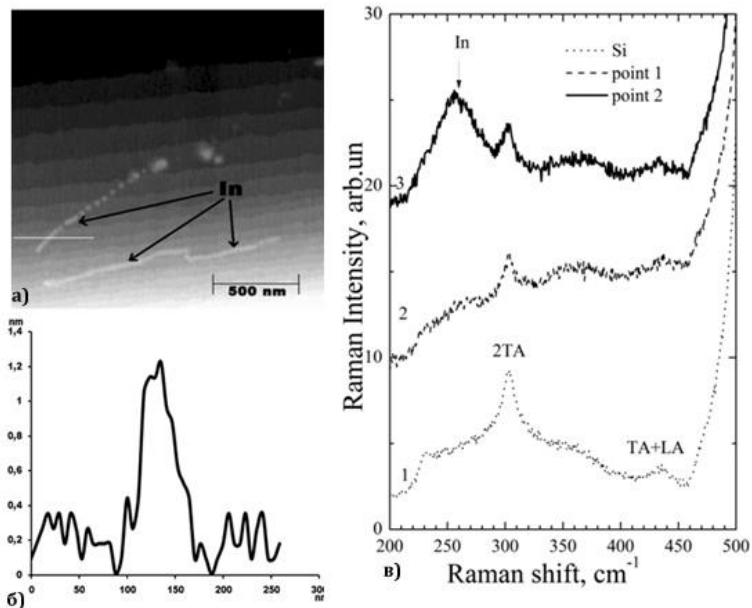


Рисунок 5. а) АСМ-изображение In-наноструктур на поверхности Si(111), б) профиль рельефа вдоль белой линии указанной на а), в) Спектры КРС в различных точках поверхности с индием (кривая 3) и без (кривая 2). Кривая 1 соответствует спектру контрольного кремния [26].

(кривая 2) и при его наличии (кривая 3) представлены на Рисунке 5в. Из анализа спектров следует, что индий присутствует в аморфном состоянии (пик 260 см^{-1} смещен относительно 270 см^{-1} для кристаллического In), а пик оксида индия сильно подавлен. Последнее следует из равенства интенсивностей пиков оксида кремния (кривая 2) и оксида индия (кривая 3), которые регистрируются при одинаковой величине рамановского сдвига (300 см^{-1}).

Измерение удельного сопротивления индиевых наноструктур, сформированных при потенциалах +25 В и +10 В показало значения $5,7 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, соответственно, что соответствует сопротивлению чистого индия. В любом случае

значения сопротивлений *In*-наноструктур, полученных в условиях полевого испарения, в 10^6 раз меньше сопротивления индиевых структур, полученных по технологии DPN ($2,5 \cdot 10^4$ Ом·см [11]). Таким образом, можно заключить, что полевое испарение индия с зонда АСМ при приложении положительного потенциала к зонду происходит без окисления индия и позволяет создавать высокопроводящие наноструктуры. Это также указывает на то, что зонд АСМ, с которого реализуется полевое испарение индия, не нагревается эмиссионными токами, как предполагалось в [12].

В четвёртой главе изложены результаты исследований возможностей изменения поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом зондом АСМ и его влияния на электрофизические свойства структуры. Результаты данной главы опубликованы в работах [А2, А8 – А10].

Гетероструктуры AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом выращивались по технологии, описанной в [2]. Схема такой структуры в поперечном сечении представлена на Рисунке 6а. Посредством оптической литографии на поверхности

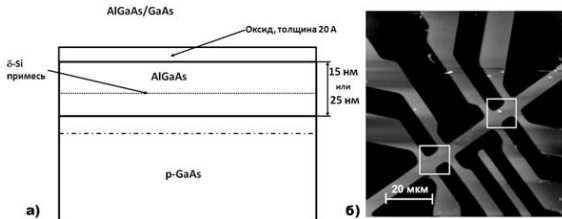


Рисунок 6. а) Схема поперечного среза эпитаксиальной гетероструктуры AlGaAs/GaAs; б) топографическое АСМ-изображение измерительной ячейки в виде канала с контактами для измерений в мостовой схеме («холловский мостик»). Белыми квадратами отмечены области, в которых изменялся поверхностный потенциал.

гетероструктуры были созданы специальные измерительные ячейки, представляющие собой канал с контактами, адаптированными для «холловских» измерений проводимости канала и структур внутри него в мостовой компенсирующей схеме (Рис. 6б).

Предполагалось, что при приближении заряженного зонда к поверхности канала естественный 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 Рисунке 7 показаны изображения поверхности в различных модах для двух участков канала AlGaAs, выделенных белыми квадратами на Рисунке 6б, до и после воздействия зондом АСМ.

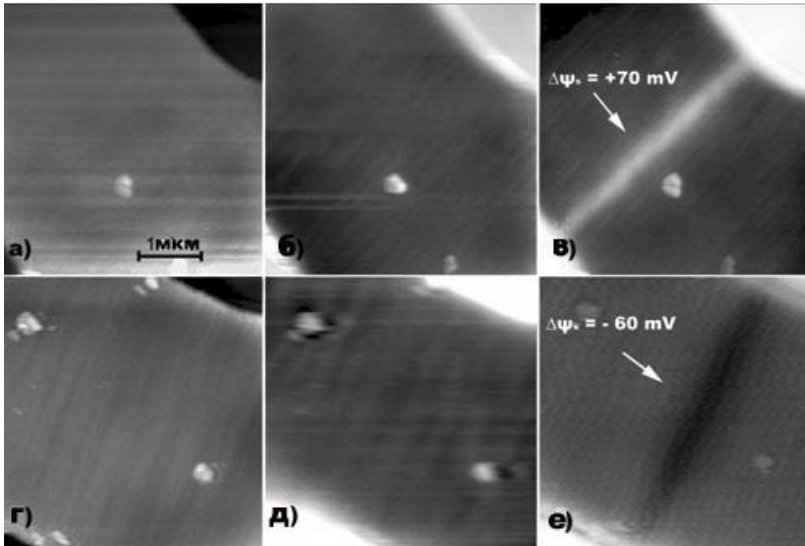


Рисунок 7. а) и г) Топографические АСМ-изображения поверхности AlGaAs двух участков, показанных на Рис. 6б белыми квадратами, после воздействия зондом АСМ; КСЗМ-изображения поверхности этих же участков до (б) и д)) и после (в) и е)) приложения положительного (в) и отрицательного (е) потенциала, соответственно. Метки в виде одной и двух белых точек на изображениях показывают идентичность участков.

Рисунки 7а и 7г демонстрируют топографические АСМ-изображения двух участков после воздействия зондом АСМ при приложении положительного и отрицательного потенциала на зонд, соответственно. Видно полное отсутствие изменения морфологии поверхности при воздействии зонда. Оба эти участка были изучены в кельвин-моде до (Рис. 7б и Рис. 7д) и после (Рис. 7в и Рис. 7е) воздействия зондом

АСМ. Видно, что до воздействия зондом распределение поверхностного потенциала на КСЗМ-изображениях является одинаковым для обоих участков, а после воз-

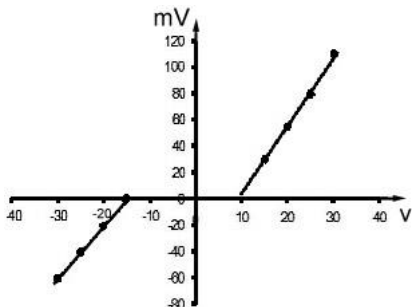


Рисунок 8. Зависимость величины поверхностного потенциала гетероструктуры AlGaAs/GaAs от потенциала между зондом АСМ и поверхностью.

действию зондом становится принципиально различным при приложении положительного и отрицательного потенциала к зонду. Амплитуда изменения поверхностного потенциала $\Delta\Psi$ на этих участках измерялась в зависимости от величины приложенного на зонд потенциала. Для показанных на Рисунке 7 участков величина $\Delta\Psi$ составила -60 мВ и +70 мВ при отрицательном и положительном потенциале, соответственно. Установлено, что зависимость $\Delta\Psi$ для поверхности AlGaAs от величины приложенного к зонду потенциала является линейной как в области положительных (от 0 до +35 В), так и отрицательных значений (от 0 до -35 В) (Рис. 8). Это можно объяснить линейной зависимостью величины наведенного 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.

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 с помощью

действия зондом становится принципиально различным при приложении положительного и отрицательного потенциала к зонду. Амплитуда изменения поверхностного потенциала $\Delta\Psi$ на этих участках измерялась в зависимости от величины приложенного на зонд потенциала. Для показанных на Рисунке 7 участков величина $\Delta\Psi$ составила -60 мВ и +70 мВ при отрицательном и положительном потенциале, соответственно. Установлено, что зависимость $\Delta\Psi$ для поверхности AlGaAs от величины приложенного к зонду потенциала является линейной как в области положительных (от 0 до +35 В), так и отрицательных значений (от 0 до -35 В) (Рис. 8). Это можно объяснить линейной зависимостью величины наведенного 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.

нанесения двух встречных линий ЛАО с боковых сторон канала, оставляя в электронном газе условно «точечный контакт» (Рис. 9). Окисление поверхности AlGaAs зондом АСМ проводились в нормальных атмосферных условиях. Профиль рельефа

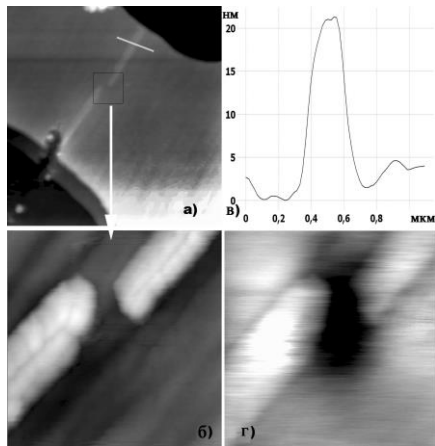


Рисунок 9. Топографические ($6 \times 6 \text{ мкм}^2$) (а) и ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$) (б) АСМ-изображения «точечного контакта» на поверхности AlGaAs (внутри черного квадрата на а)); в) профиль рельефа линии ЛАО вдоль белой линии на а); г) ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$) КСЗМ-изображение поверхности AlGaAs после изменения поверхностного потенциала при отрицательном потенциале на зонде.

линии ЛАО, представленный на Рис. 9б, показывает, что высота линии ЛАО составляет около 20 нм. Объем ЛАО в алмазном полупроводнике (Si), как известно, примерно в три раза больше исходного объема кристалла [4], поэтому оксид растет как в высоту, так и в глубину. При высоте области ЛАО для AlGaAs в 20 нм (Рис. 9б), ее глубина должна превышать глубину залегания двумерного электронного газа, равную 15 нм, что предполагает эффективное сужение ширины канала. На это также указывают измерения сопротивления канала в мосте Холла, которое увеличивается с 90 кОм до сужения канала до 180 кОм после его сужения (Рис. 9а). Область «точечного контакта» подвергалась изменению поверхностного потенциала методом КСЗМ, описанным выше. В результате, при изменении поверхностного потенциала на $\Delta\psi = +10 \text{ мВ}$ сопротивление канала увеличивалось на 20 кОм, что соответствовало его приращению в 10 %. В случае изменения потенциала на $\Delta\psi = -20 \text{ мВ}$ 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. Необходимо отметить, что такие «холловские структуры» исследуются в основном при низких температурах, когда количество носителей в

линии ЛАО, представленный на Рис. 9б, показывает, что высота линии ЛАО составляет около 20 нм. Объем ЛАО в алмазном полупроводнике (Si), как известно, примерно в три раза больше исходного объема кристалла [4], поэтому оксид растет как в высоту, так и в глубину. При высоте области ЛАО для AlGaAs в 20 нм (Рис. 9б), ее глубина должна превышать глубину залегания двумерного электронного газа, равную 15 нм, что предполагает эффективное сужение ширины канала. На это также указывают измерения сопротивления канала в мосте Холла, которое увеличивается с 90 кОм до сужения канала до 180 кОм после его сужения (Рис. 9а). Область «точечного контакта» подвергалась изменению по-

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. Однако, как показали дальнейшие измерения, временная стабильность зарядовых состояний, введенных зондом АСМ, ограничена в условиях выдержки структуры на воздухе из-за окисления. Это указывает на их локализацию в границе раздела естественный оксид-полупроводник, которая изменяется во времени за счет окисления гетероструктуры на воздухе.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы:

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 окисляется при осаждении со специально нагретого зонда АСМ, 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.

Список основных публикаций по теме диссертации

- [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 Karneeva, 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.

Список цитируемой 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 – P. 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] 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.
- [17] Щеглов, Д.В. Кремниевая метрология в развитии нанотехнологий / Д.В. Щеглов, Л.И. Федина, А.В. Латышев // Новосибирск, Параллель. – 2018. – С. 184.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.

- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Miiller, E. W. Field ion Microscopy, Principles and Applications / E. W. Miiller and T. T. Tsong // Elsevier, New York – 1969.
- [25] 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.
- [26] 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.

*Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба
высылать по адресу:*

ИФП СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, д. 13

Учёному секретарю диссертационного совета Д 003.037.01, д.ф.-м.н.

Артуру Григорьевичу Позгосову

e-mail: dissovet@isp.nsc.ru