

# САМООРГАНИЗАЦИЯ — КЛЮЧ К НАНОТЕХНОЛОГИЯМ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

А. А. Шука

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), Москва

## Selforganization — the Key to Nanotechnologies in Electronics

A. A. Shchuka

Moscow state Institute of radio engineering, electronic and automation (technical university), Moscow

Среди перспективных подходов формирования наноструктур большое значение приобретают нанотехнологии, в которых используется самоорганизация для формирования наноструктур из отдельных атомов (технология «снизу-вверх»). В статье рассмотрены перспективные пути развития.

Among perspective approaches for nanostructure fabrication nanotechnologies utilizing organization for making nanostructures from separate atoms has recently taken on great significance (technological «bottom-up»). In the paper perspectives for its development are discussed.

### От микро- к нанoeлектронике

Основные изделия микроэлектроники — интегральные схемы, микропроцессоры, запоминающие устройства стали основной информационной техникой, бытовой электроники, медицины, автомобилестроения, авиации и т. д. Перечень отраслей не имеет конца, потому что логика развития любой отрасли занятий, любой отрасли техники в настоящее время немыслима без использования микрочипов. Следует отметить, что с возрастанием производительности микрочипов они становятся дешевле и потребляют меньше энергии по сравнению с чипами предшествующего поколения.

Приведем несколько ярких примеров уровня достижений микроэлектроники. Сегодня количество транзисторов, ежегодно поставляемых на рынок, составляет  $10^{19}$ — $10^{20}$  штук. Плотность упаковки на чипе транзисторных структур такова, что на булавочной головке можно разместить 200 млн. транзисторов ( $\approx 10^8$  шт.). Причем расстояние между двумя соседними транзисторами составляет величину  $1/1000$  толщины человеческого волоса. Заметим, что толщина человеческого волоса порядка 100 мкм, а характерный топологический размер элемента в современной микроэлектронной технологии составляет 0,1 мкм.

Скорость переключения транзистора составляет  $\approx 10^{12}$  раз/ в сек. Это означает, что если человек будет включать и выключать обычный выключатель столько раз, сколько это делает транзистор за одну секунду, то ему понадобится 25 000 лет.

Себестоимость производства транзистора обходится примерно столько же, сколько требуется расходов

напечатать любой типографский знак, например, запятую. Это обусловлено тем, что в технологическом процессе одновременно на одной пластине обрабатывается до 5 тысяч чипов, каждый из которых может содержать миллионы транзисторов. Легко подсчитать, что одновременно изготавливается порядка сотни миллиардов транзисторов.

Стремительное развитие микроэлектронных технологий позволило ворваться в область 100 нанометровых топологических размеров. Другими словами, в область нанотехнологий.

Под нанотехнологиями будем понимать сумму технологий и сумму методов обработки материалов, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами, биологическими объектами с целью получения новых материалов, приборов и устройств, а также формирование приборных структур с характеристическими размерами порядка 10—100 нм [1].

Напомним, что в атомной и квантовой физике единицей длины принято считать величину  $10^{-10}$  м или 1 Å. Нанометр в десять раз больше. Ангстрем выбран масштабом потому, что он соответствует диаметру самого маленького из атомов — атому водорода. Диаметры других атомов достигают значений нескольких единиц ангстрем.

В живой природе, состоящей, так же как и не живая материя из атомов, молекулы протеина и липидов имеют размеры до 10 нм. Диаметр спиральной молекулы ДНК составляет примерно 20 нм, в то время как длина может достигать десяти микрон. Масштаб рибосом и вирусов лежат в пределах 100 нм. Интересно отметить, что один из продуктов нанотехнологии — нанотрубки, а также элементы сверхбольших интегрированных схем имеют размеры тоже порядка 100 нм. Именно это обстоя-

тельство вселяет надежды на успешное совмещение технологий живых и неживых систем, создание микроминиатюрных комбинированных устройств, лекарств.

### Две стратегии

Вполне логичным путем развития микроэлектроники является постоянное увеличение степени интеграции за счет уменьшения топологической нормы.

Это первая стратегия «сверху — вниз» и заключается она в уменьшении путем масштабирования параметров элементов интегральных схем или «скейлинге» параметров.

При уменьшении топологических норм за счет совершенствования литографических и других технологических процессов можно уменьшать, например, длину канала МДП-транзистора. Это приведет к увеличению быстродействия транзистора, уменьшению величины управляющих напряжений, снижению потребляемой мощности. Так фирма Intel с помощью УФ-литографии с длиной волны источника 193 нм, восьмислойной медной металлизации и встроенного напряженного канала по технологии Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> создала ОЗУ статического типа, ячейка которой состоит из шести транзисторных структур общей площадью 0,57 мкм<sup>2</sup>. Длина канала транзистора составляла 35 нм, толщина подзатворного диэлектрика (SiON) всего 1,2 нм. Рабочее напряжение составляло 1,2 В при тактовой частоте 3 ГГц. Все это относится к массовому освоению технологии уровня 65 нм. Но на смену технологии 65 нм идет технология 45 нм. Следует ожидать нового улучшения характеристик транзисторных структур.

А что же с линиями межсоединений? Линии межсоединений выполняются по той же технологии и с теми же технологическими нормами. Оценки показывают, что значение сопротивления токоведущей дорожки резко возрастает с уменьшением сечения токоведущей дорожки и есть вероятность, что сигнал может не пройти по линии межсоединения. При масштабировании межсоединений проблем такие процессы как электромиграция, возрастание волнового сопротивления, краевые емкости межсоединений, джоулев разогрев резко ухудшают характеристики межсоединений.

Уменьшение размеров в плоскости кристалла сопровождается уменьшением размеров по глубине. Речь идет о толщине подзатворного диэлектрика, глубине залегания p-n-переходов. Уже при топологической норме 65 нм толщина окисла должна быть порядка 1 нм. Это примерно несколько атомных слоев. Такая толщина окисла позволяет происходить процессам туннелирования через диэлектрик. С этой целью применяют диэлектрики с высоким значением диэлектрической постоянной, например, у HfO<sub>2</sub> значение  $\epsilon=25$ . Но это уже другая технология.

Правила масштабирования предусматривают также увеличение степени легирования канала. Это позволяет не только увеличить число носителей в канале, но и снизить подвижность носителей в канале избе-

жать явления смыкания областей пространственного заряда истока и стока.

Другая стратегия «снизу — вверх» предполагает синтез структур из отдельных атомов. На начальной стадии развития туннельной микроскопии был продемонстрирован массоперенос на уровне отдельных атомов и атомная сборка структур, состоящих из отдельных атомов.

В настоящее время создан нанотехнологический комплекс (НТК) с кластерной компоновкой — НаноФаб-100. Этот комплекс позволяет организовать мелкосерийное производство полнофункциональных наноструктур, наноустройств и наносистем. Координатно-связанная система позиционирования подложек позволяет создавать сложные многокомпонентные 3D наноустройства путем проведения в различных модулях последовательных нанотехнологических операций с нанометровым разрешением [2].

Сразу отметим, что в настоящее время создать транзисторную структуру к классическому пониманию в соответствии со стратегией «снизу — вверх» не только не удалось, но и... Целесообразно ли? Прежде всего по экономическим соображениям. Если в микроэлектронном производстве развита групповая технология, когда в едином технологическом цикле производится сотни тысяч транзисторных структур, то в нанотехнологическом комплексе каждая транзисторная структура будет производиться по индивидуальному технологическому маршруту. К тому же еще не разработана технология компоновки интегральной схемы из таких нанотранзисторных структур, не решена проблема тирании межсоединений. Может быть нужен другой прибор, обладающий свойствами транзистора?

### Самоорганизация в природе

В нанотехнологиях и, в частности, в наноэлектронике остро стоит вопрос о поиске в природных процессах или разработке в лаборатории эффективного технологического процесса для создания заданных наноструктур. Таким процессом может быть самоорганизация структур.

Процесс самоорганизации представляется как спонтанный переход от беспорядочного движения, хаотического состояния к новому порядку через нарастание флуктуаций.

Лауреат Нобелевской премии по химии Илья Романович Пригожин, анализируя открытые системы, выдвинул принцип, согласно которому неравновесность может служить источником упорядоченности [3].

Для описания неравновесных систем Пригожин предложил ввести понятие локального термодинамического равновесия. Если процессы, возмущающие равновесие в малом объеме, менее интенсивны, процессы, которые формируют равновесие, то говорят о локальном равновесии. Принцип локального равновесия является постулатом.

Феноменологические уравнения описывают малые отклонения системы от термодинамического равновесия. Возникающие потоки линейно зависят от термо-

динамических сил и описываются феноменологическими уравнениями типа:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (1)$$

где  $L_{ik}$  — коэффициенты переноса, термодинамическая сила  $X_k$  вызывает поток  $J_k$ . Например, градиент температуры вызывает поток тепла (теплопроводность), градиент концентрации — поток вещества, градиент скорости — поток импульса, электрическое поле — электрический ток и т. п.

Уравнение 1 называют также термодинамическим уравнением движения. Гипотеза о линейной связи потоков и термодинамических сил лежит в основе термодинамики необратимых процессов.

Термодинамическая сила может вызывать ток  $J_{ik}$ , где  $i \neq k$ . Например, градиент температуры может вызвать поток вещества в многокомпонентных системах. Такие процессы называются перекрёстными, они характеризуются коэффициентом  $L_{ik}$  при  $i \neq k$ . В этом случае производство энтропии имеет вид:

$$\sigma = \sum_{i,k} X_k L_{ik} X_i. \quad (2)$$

В соответствии с теоремой Пригожина в стационарном состоянии величина  $\sigma = 0$  минимальна при заданных внешних условиях, препятствующих достижению равновесия.

В состоянии термодинамического равновесия. Соотношения термодинамики неравновесных процессов используются для объяснения многочисленных неравновесных явлений. Например, термодинамические явления, гальваномагнитные явления, термогальваномагнитные явления. Создаются теоретические основы для исследования открытых систем.

В области линейности необратимых процессов матрица феноменологических коэффициентов симметрична:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (3)$$

Это соотношение взаимности Онсагера или соотношение симметрии (Ларс Онсагер — лауреат Нобелевской премии по химии). Другими словами, возрастание потока  $J_k$ , вызванное увеличением на единицу силы  $X_i$ , равно возрастанию потока  $J_i$ , обусловленному увеличением на единицу силы  $X_k$ .

Соотношение взаимности сыграло громадную роль в становлении термодинамики необратимых процессов [4].

Самым существенным в термодинамике необратимых процессов является факт самоорганизации в открытых системах. Процесс самоорганизации является общим свойством открытых систем.

Как ни парадоксально звучит, но источником упорядоченности открытых систем служит неравновесность системы. Формирование самоорганизующихся структур происходит вдали от равновесия.

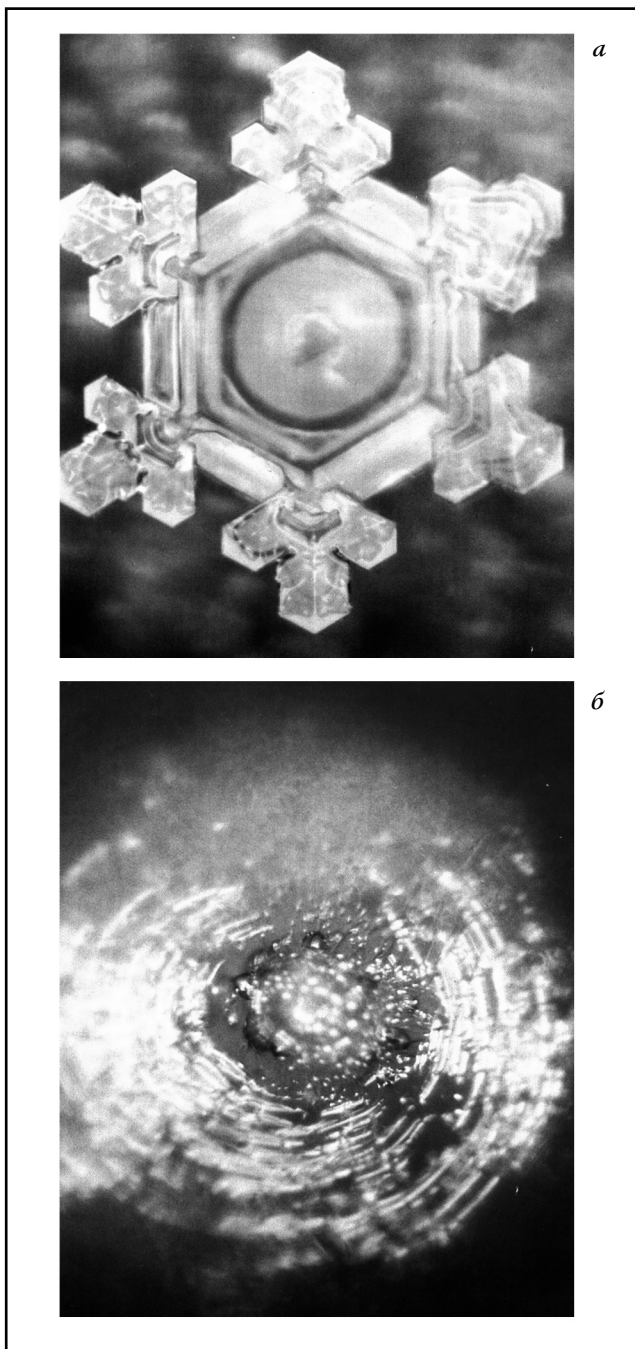


Рис. 1. Формы кристаллов льда замороженной воды в разных условиях.

В природе известно много самоорганизующихся систем. В животном мире в качестве примеров можно привести полосатую шкуру зебры, выверенное строительство шестиугольных сот у пчел, индивидуальный и неповторимый рисунок кожи на пальцах человека, типы снежинок и льдинок.

Могут существовать временные структуры, зависящие от внешних условий. В качестве примера на рис. 1 приведены фотографии кристаллов замороженной воды с надписями «спасибо» (а) и «ты дурак» (б) [5].

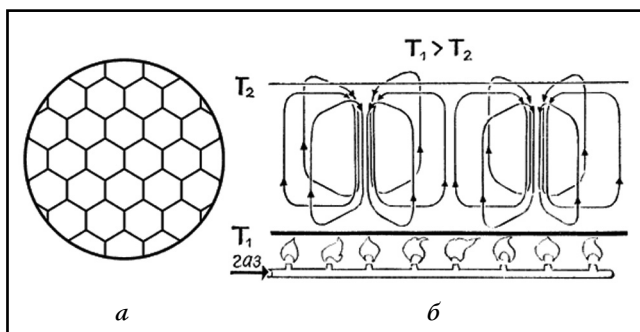


Рис. 2. Ячейки Бенара: общий вид структуры (а); схема потоков в отдельных ячейках (б).

Классическим структурированием в условиях притока энергии может служить возникновение ячеек Бенара в жидкости, возникающие при определенном градиенте температуры [1].

В этом случае появляются конвекционные потоки в жидкости, обладающие характерной структурой в виде шестиугольных ячеек призмы. В центральной области призмы жидкость поднимается вверх, а вблизи вертикальных граней опускается вниз (рис. 2).

В поверхностном слое жидкость растекается от центра к краям, а в придонном от границ к центру. Конвективные ячейки являются высоко реализованной структурой, в которой происходит отдача энтропии. Формирование структур Бенара объясняется тем, что при малых градиентах температуры появляется конвективный поток. Увеличивается пропускная способность слоя жидкости передавать тепло. Появляются флуктуации конвективного движения, которые усиливаются и достигают макроскопических масштабов.

Возникает устойчивая структура Бенара, в которой обеспечивается максимальная скорость теплового потока. Следует отметить, что в открытой системе возникает новый молекулярный порядок, стабилизируемый за счет обмена энергией с внешней средой. Важно отметить, что при этом не нарушается второе начало термодинамики. Стационарная неравновесная система, имеющая диссипативную структуру, потребляет отрицательную энтропию.

Возникновение диссипативных структур носит пороговый характер. Самоорганизованная структура возникает из флуктуаций, а пороговый характер самоорганизации связан с переходом одного устойчивого состояния в другое.

В открытых системах образуются диссипативные структуры, для которых характерен обмен веществом и энергией с внешней средой. Стационарная неравновесная система, имеющая диссипативную структуру, должна потреблять отрицательную энтропию. При этом закон возрастания энтропии не нарушается. К тому же потоки энергии и вещества создают флуктуационный и структурный порядок

в открытых системах. Возникновение диссипативных структур носит пороговый характер. Новая структура является результатом неустойчивости и возникает из флуктуаций. В докритическом режиме флуктуации обычно затухают. При преодолении порога и выхода на сверхкритический режим флуктуации усиливаются, достигают макроскопического уровня и формируют новый устойчивый режим. Так пороговый характер самоорганизации связан с переходом одного устойчивого стационарного состояния в другое. Самоорганизация в системе связана с формированием структуры более сложной, чем первоначальная.

К процессам самоорганизации в научно-технических приборах можно отнести формирование когерентного лазерного пучка. В процессе «накачки» активного рабочего вещества сначала происходит некоррелированное излучение возбужденными атомами квантов света. Когда амплитуда сигнала превышает определенный порог, атомы начинают осциллировать когерентно. Возникает когерентное электромагнитное поле, формирующий лазерный луч с определенной временной и пространственной когерентностью. И в этом случае на смену хаотическому спонтанному излучению приходит организованное индуцированное излучение.

В последние годы исследовательский бум вызвало открытие фуллеренов и нанотрубок, представляющих собой новые структуры углерода. Поверхность фуллеренов имеет замкнутую сферическую форму, структура которой состоит из правильных шестиугольников и двенадцати правильных пятиугольников.

Углеродные нанотрубки представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до десятков нанометров и длиной десятков микрон. По своей структуре углеродные нанотрубки можно рассматривать как определенным образом свернутые в трубки графеновые слои. Графен представляет собой атомарный слой графита — одну молекулу в виде пленки. Углеродные нанотрубки заканчиваются полусферической головкой, образованной как бы половинкой фуллерена с участием пятичленных углеродных циклов. Трубки могут быть одностенными и многостенными, если они образованы несколькими графеновыми слоями (рис. 3) [6].

Если фуллерены представляют собой молекулярную форму углерода, то углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства нанокластеров и твердого тела.

Углеродные нанотрубки образуются в результате физико-химических превращений углерода при высоких температурах. Известно несколько способов получения нанотрубок: электродуговое распыление графита, абляция графита с помощью лазерного или солнечного облучения и каталитическое разложение углеводородов.

Механизм образования фуллеренов и нанотрубок как был интригующей проблемой, так и по сей день остался дискуссионным. Неясно каким образом

## Химическая самосборка

Одним из примеров процессов самоорганизации можно рассматривать метод химической самосборки поверхностных наноструктур. Разновидностью химической сборки является метод молекулярного наслаивания. Эти методы основаны на процессах образования поверхностных химических соединений при хемсорбции компонентов из газовой фазы. Идея метода молекулярного наслаивания состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава с одновременным построением на поверхности устойчивые соединения твердофазной матрицы.

Этот процесс реализуется за счет химических реакций между функциональными группами твердого тела и подводимыми к ним реагентами в условиях максимального удаления от термодинамического равновесия [7].

Схема процесса химической сборки представлена на рис. 4. Процесс поэтапной сборки поверхностных нано- и микроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе представлен на рис. 4 а, б.

Методом молекулярного наслаивания можно синтезировать на поверхности твердофазной матрицы наноструктуры различного химического состава в том числе многокомпонентные нанослои (рис. 4 б). Главным требованием при проведении воспроизводимого синтеза является обеспечение различных стадий взаимодействия реагентов ( $AC_4$ ,  $AB_4$ ,  $NB_4$ ,  $Nc_4$ ,  $MC_4$ ) с функциональными группами.

Толщина нанослоя определяется числом циклов молекулярного наслаивания и позволяет формировать нанослои на поверхности подложки с точностью до одного молекулярного слоя.

Например, при формировании монослоя элементоксохлоридных групп на поверхности диоксида кремния (кремнезема). Эти поверхностные химические реакции имеют вид, представленные на рис. 5. реакции многократно чередуются.

Возможности химической сборки по методу молекулярного наслаивания за счет поверхностных реакций ограничены невысокой скоростью процесса, а также узким кругом веществ, пригодных для этого метода. Развитие метода молекулярного наслаивания трансформировалось в метод атомно-силового эпитаксии.

Одновременно возможен процесс легирования. Для этого необходимо добавить соответствующие примеси в газовую фазу. Химическая сборка является низкотемпературным процессом. Именно этот факт позволяет реагировать на синтез наноструктур с резкими границами по составу и легированию. Эти процессы обеспечивают создание гетеролазеров, лазеров на сверхрешетках, инъекционных

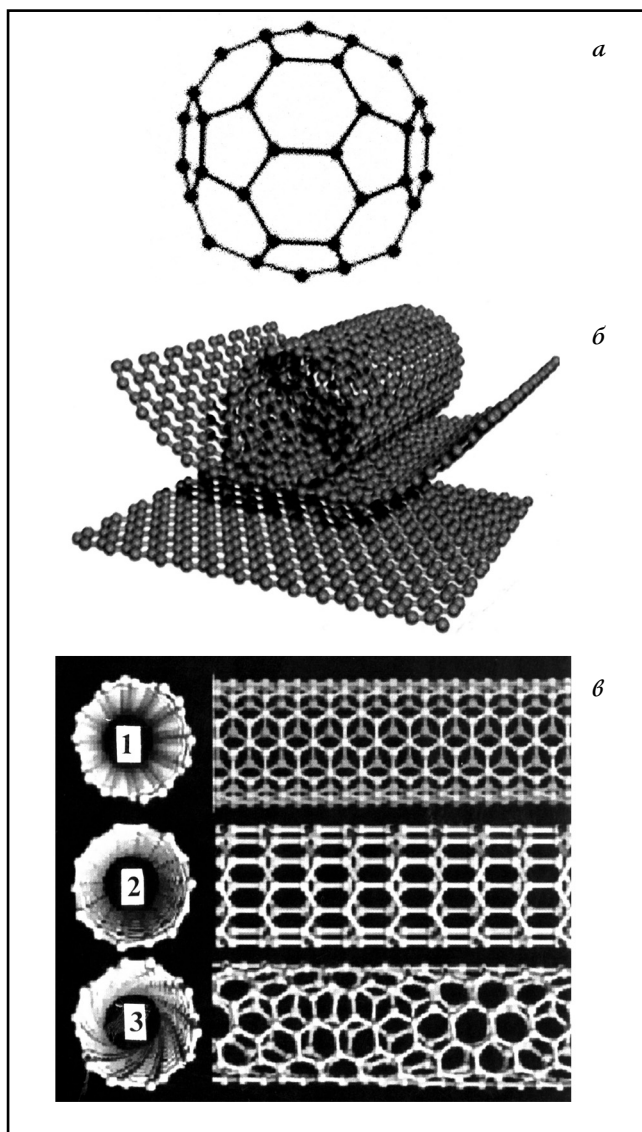


Рис. 3. Структуры молекулы фуллерена  $C_{60}$  (а), графеновой сетки в процессе ее свертывания в нанотрубку (б), структуры углеродных нанотрубок (в).

1 — нехиральная структура нанотрубки типа «зигзаг»; 2 — типа «кресло»; 3 — хиральная структура нанотрубки. Под хиральностью будем понимать свойство объекта быть несовместимым со своим изображением в идеальном плоском зеркале.

из хаотического состояния углерода образуется высокоупорядоченные углеродные наноструктуры. Видимо, в основе лежат процессы самоорганизации структур, однако неясна последовательность реакций. Вот и приходится оперировать понятиями типа «сворачивания» гофрированной пленки. С решением проблемы образования нанотрубок у исследователи создадут технологический процесс самоорганизации структур. Заметим, что в минерале шунгит находят углеродные нанотрубки и фуллерены, сформированные естественным способом.

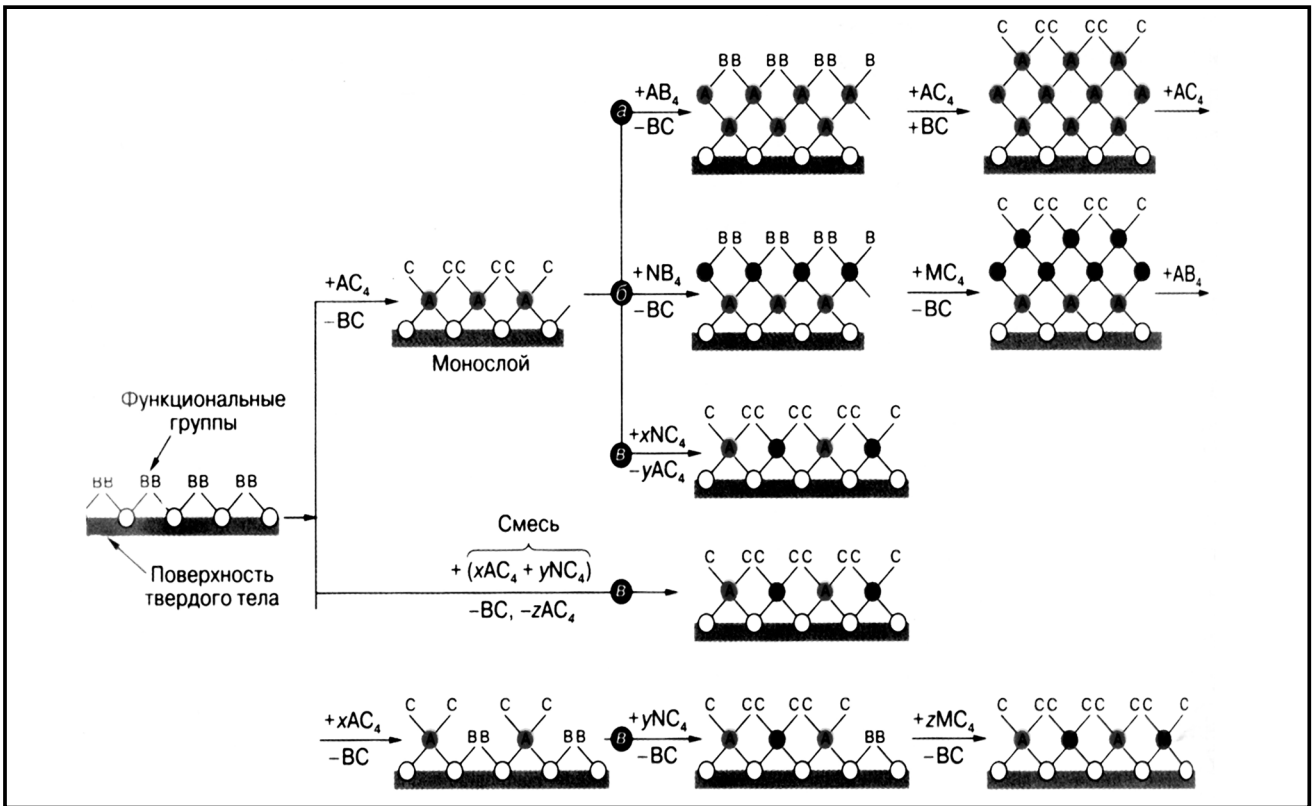


Рис. 4. Нанотехнологический процесс молекулярного наслаивания.

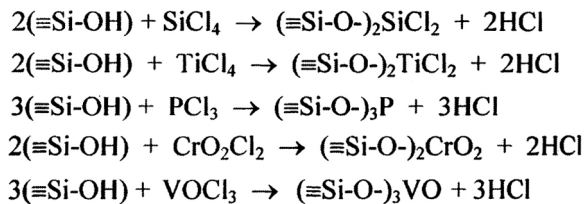


Рис. 5. Последовательность химических реакций при формировании монослоя на поверхности диоксида кремния.

лазерах с квантовыми ямами, лавинных диодов на сверхрешетках и т. д.

Сочетание нанотехнологии молекулярного наслаивания с процессами получения твердофазных материалов позволит повысить эффективность процесса синтеза, а также расширить набор объектов.

### Самоорганизация эпитаксиальных структур

При создании упорядоченных наноструктур одним из методов является образование полупроводниковых островков осуществляемое гетероэпитаксией. Метод заключается в осаждении материала, образующего островки на подложке, состоящей из другого материала

ла с близкой структурой и значением параметра решетки. Гетероэпитаксия широко используется как при проведении исследований, так и при промышленном изготовлении многих полупроводниковых устройств, превратившись по существу, в хорошо развитую технологию. Она включает в себя доставку атомов или молекул к поверхности подложки, где они могут принимать участие в одном из трёх процессов: а) адсорбции и диффузии по поверхности с образованием зародыша островка путём соединения с другими атомами, б) присоединении к существующему островку, в) десорбции с испарением в окружающее пространство. Маленькие островки могут продолжать расти, мигрировать на другое место или испариться. Существует критический размер, при котором они становятся устойчивыми и больше не испытывают существенного испарения. Таким образом, есть начальная стадия формирования островков, когда их число с добавлением новых порций материала увеличивается. За ней следует вторая, в течение которой количество островков стабилизируется, а существующие островки растут в размере. Наконец, есть стадия, когда главными событиями являются объединения существующих островков друг с другом с образованием больших кластеров [8, 9].

Например, массив наноточек на поверхности можно создать с помощью процесса самосборки. В результате островкового роста формируются атомные кластеры, каждый из которых содержит несколько атомов.

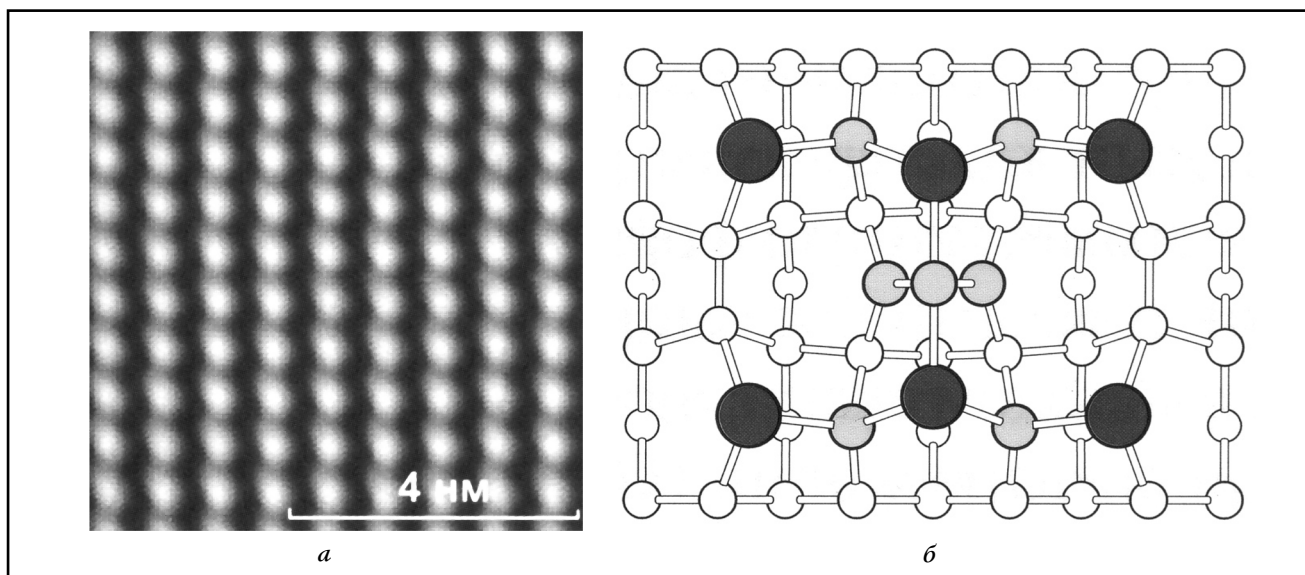


Рис. 6. Массив кластеров в системе In/Si(100).  
*a* — СТМ-изображение; *б* — схема атомного строения кластера.

Типичное значение поверхностной концентрации островков варьируется в диапазоне  $10^{10}$ — $10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Процессы зародышеобразования и роста островков имеют стохастическую природу и поэтому островки располагаются случайным образом. Свойства кластеров сильно зависят от размеров. Поэтому для практических применений важно создавать кластеры с идентичными размерами и структурой, с высокой пространственной однородностью. На рис. 5 показан упорядоченный массив самоорганизованных кластеров в системе In/Si(100) [10].

Атомное строение кластера Si<sub>7</sub>In<sub>6</sub> представлено на рис. 6 б. Нанокластеры имеют пирамидальную форму и состоят из семи атомов кремния (малые серые

кружочки) и шести атомов индия (большие черные кружочки). Такой кластер Si<sub>7</sub>In<sub>6</sub> обнаруживает свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны около 1,0 эВ. Кластер может быть легирован, например атомами Pb и в этом случае формируются симметричные кластеры Si<sub>6</sub>In<sub>6</sub>Pb. Такой модифицированный кластер также обладает полупроводниковыми свойствами, но ширина запрещенной зоны увеличивается до 1,2—1,3 эВ.

Модифицированный кластер Si<sub>6</sub>In<sub>8</sub> по своим свойствам может быть использован в качестве элемента нанoeлектронных схем, в частности, атомного ключа, элемента памяти, логического вентиля.

#### Литература

1. Шука А. А. Нанoeлектроника. Физматкнига, 2007.
2. www.ntmdtr.ru
3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах / Под ред. д. х. н. Ю. А. Чизмаджаява. М.: Мир, 1979.
4. Гладышев Г. П. Иерархическая термодинамика — общая теория существования и развития живого. Вестник Международной Академии Наук (Русская секция), 2007. №1.
5. Масару Эмото. Энергия воды для самопознания и исцеления. М.: ООО Издательский дом «София», 2006.
6. Елецкий А. В. Перспективы применения углеродных нанотрубок. Российские нанотехнологии, 2007. 2. №5—6.
7. Мальгин А. А. Нанотехнология молекулярного насаивания. Российские нанотехнологии, 2007. 2. №3—4.
8. Нанотехнологии: в полупроводниковой электронике / Отв. редактор А. Л. Асеев. Новосибирск: СО РАН, 2004.
9. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
10. Саранин А. А., Зотов А. В. Самосборка наноструктур из атомов адсорбатов на поверхности полупроводниковых кристаллов. Российские нанотехнологии 2007. 2. №5—6.