

Лекция 10

Тема Лекции:

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЗОНДОВ

к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор Тулегенова Аида Тулегенкызы

Цель лекции:

Рассмотреть физико-технические основы создания электропроводящих зондов для зондовой микроскопии и нанотехнологий; изучить методы формирования, материал выбора, конструкцию, а также анализировать их функциональные свойства при исследовании поверхности твёрдых тел на микро- и наноуровне.

Основные вопросы:

1.Понятие и назначение электропроводящих зондов.
2.Требования к материалам для зондов и их физические свойства.
3.Методы формирования острия и покрытия зондов.
4. Электронно-микроскопические методы анализа геометрии и структуры зонда.
5.Влияние геометрии зонда и проводимости на разрешение и точность измерений.
6.Современные технологии изготовления зондов (литографические, химические, вакуумные, ионно-плазменные).
7.Перспективные материалы для нанозондов (углеродные нанотрубки, нитриды, оксиды, графеновые структуры).

Особенности создания электропроводящих зондов

Практически процесс зондового окисления осуществляется на основе режима АСМ с использованием электропроводящего зонда (кантилевера). Часто данный режим именуют как сканирующую электропроводящую микроскопию (СЭПМ). При этом ***кантилевер является одним из ключевых элементом метода,*** от характеристик которого в значительной степени зависят результаты измерений.

В настоящее время ведутся интенсивные работы по созданию конструктивно-технологических вариантов ***проводящих кантилеверов***, способных удовлетворить все возрастающие требования исследователей. Основой для создания проводящих кантилеверов являются кремниевые или нитридные кантилеверы.

В этом случае зонды изготовляют из ***легированного алмаза или используют кремниевые кантилеверы с осажденным на них алмазным покрытием***. Но легированные алмазные зонды имеют повышенное по сравнению с металлическими зондами электрическое сопротивление. Кроме того, зонды и кантилеверы на основе алмаза имеют значительный радиус кривизны игл, так как наносимая алмазная пленка имеет толщину около 100 нм, что ограничивает возможности исследования объектов меньших размеров.

Наряду с покрытиями на основе благородных металлов и алмаза исследователи применяют тонкие пленки тугоплавких металлов, таких как ***молибден*** и ***вольфрам***. Данные покрытия отвечают требованиям хорошей проводимости, повышенной твердости, электро-миграционной стойкости.

Но при работе в химически агрессивных средах, например при изучении наноэлектрохимических реакций в кислотах и щелочах, требуется химически стойкое проводящее покрытие. Химически стойкое покрытие должно быть и потому, что при работе в контактном режиме АСМ и измерении тока, протекающего через контакт игла – поверхность, возможно осуществление химической реакции материала покрытия с кислородом воздуха или адсорбционными слоями из-за высоких плотностей тока и напряженности электрического поля. Указанные материалы не отличаются химической инертностью, кроме того пленки этих материалов содержат на своей поверхности слой естественного окисла.

В настоящее время проведен комплексный анализ требований, предъявляемых к проводящим свойствам кантилевера, сформулированы условия создания эффективных проводящих кантилеверов.

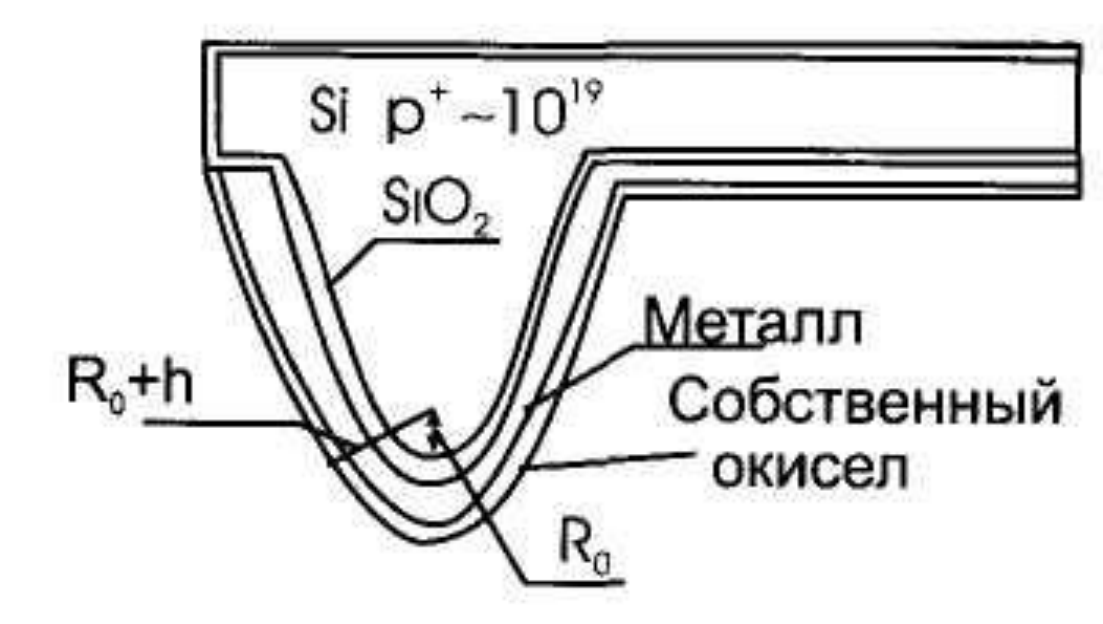

Рис. 7.10. Схематическое изображение иглы кантилевера с металлическим проводящим покрытием.

Первоначальный радиус кантилевера составляет R_0 и находится в пределах 10 нм. После нанесения тонкой пленки металла происходит увеличение радиуса кривизны на толщину покрытия h. По сути, *наилучшие результаты с точки зрения обеспечения максимальной разрешающей способности методов СЗМ с проводящими кантилеверами могут быть получены при использовании сверхтонких проводящих пленок.*

Однако в этом случае необходимо решать проблему сплошности пленок. Кроме того, сверхтонкие проводящие пленки обладают значительным сопротивлением.

Кремниевые игла и балка кантилевера, как правило, являются высоколегированными, т.е. в принципе проводящими. Следовательно, можно было бы на поверхности кантилевера осаждать пленку химически инертного металла с минимально возможной толщиной.

В этом случае проводимость кантилевера будет определяться в основном высоколегированной кремниевой его частью, а сверхтонкое покрытие будет обеспечивать лишь защитные свойства, т.е. предотвращать образование естественного окисла на поверхности кремния.

Однако такой подход может быть осуществим только при обеспечении тесного контакта проводящего покрытия с кремнием, т.е. при отсутствии на границе раздела: пленка-кремний естественной пленки окисла кремния.

Поскольку для повышения чувствительности используют кантилеверы с малой жесткостью (применяют тонкие балки), важным является требование минимизации встроенных механических напряжений при формировании на балке проводящего покрытия, так как в противном случае балка бы кантилевера сильно деформировалась.

Детальный анализ исследовательских задач, связанных с применением проводящих кантилеверов, позволил определить основные требования к конструктивным и физическим параметрам проводящих кантилеверов:

- высокая проводимость покрытия кантилеверов;
- повышенная твердость, износостойкость покрытия;
- высокая электромиграционная стойкость;
- сплошность покрытия при его толщине от единиц нм;
- отсутствие естественного окисла на поверхности проводящего покрытия и на границе раздела: покрытие – кремний;
- высокая адгезионная способность материала покрытия к Si и Si_3N_4;
- химическая инертность покрытия;
- малый уровень встроенных механических напряжений в двухслойной структуре: тонкопленочное покрытие – кремниевая балка;
- малый радиус кривизны острия иглы кантилевера.

Как известно, повышенной твердостью обладают карбиды, нитриды, оксиды и силициды тугоплавких металлов. Известно также, что электромиграционная стойкость металлов пропорциональна их температурам плавления, следовательно, тугоплавкие материалы потенциально обладают повышенной электромиграционной стойкостью.

Указанные материалы являются высокопроводящими, обладают значительной твердостью, высокими температурами плавления. Однако не все они характеризуются высокой химической стойкостью.

С учетом имеющихся в литературе сведений о способах получения данных материалов, в качестве потенциальных материалов для создания на их основе проводящих покрытий кантилеверов, были выбраны W_2C и TiO_{2-x} как материалы в наибольшей степени удовлетворяющие сформулированным выше требованиям.

Существуют технологии получения сверхтонких пленок на основе W_2C и TiO_{2-x}. В качестве метода для синтеза данных материалов был использован один из наиболее простых и воспроизводимых способов: проведение химического взаимодействия предварительно сформированной на поверхности кремниевых кантилеверов сверхтонкой пленки металла с углеродом или кислородом при термообработке металла в соответствующих условиях.

Как было отмечено выше, одним из важных требований при создании универсальных проводящих кантилеверов является необходимость обеспечения сплошности ультратонкого проводящего покрытия (от 2 нм).

В технологии микроэлектроники для нанесения тонких пленок металлов существует ряд методов, которые хорошо зарекомендовали себя в производстве, в частности :

1) метод магнетронного распыления,

2) метод термического испарения и конденсации в вакууме.

Однако большинство вакуумных методов нанесения пленок металлов не удовлетворяют требованию получения сплошных сверхтонких пленок, начиная с единиц нанометров.

Как правило, сверхтонкие пленки толщиной 10 нм и менее, полученные традиционными способами, являются ***дисперсными, т.е. несплошными.***

Одним из перспективных методов формирования сверхтонких пленок является метод ***импульсной конденсации электроэрозионной плазмы.***

Указанный метод характеризуется рядом достоинств в сравнении с традиционными. К ним относятся:

- высокая чистота материала пленок;
- хорошая адгезия пленок при конденсации на неподогреваемые подложки вследствие эффективного удаления сорбированных молекул из первых слоев, при потоке частиц с энергией до 30 эВ;

- высокая воспроизводимость толщины пленок;
- сплошность сверхтонких пленок, начиная от 2 нм и выше.

Данный метод используют при осаждении сверхтонких пленок вольфрама и титана. Контроль толщины осаждаемых пленок основан на измерении посредством АСМ высоты тестовых полосок, сформированных из пленок металла прямой или обратной литографией. Характерный пример измерения толщины сверхтонкой пленки показан на рис. 7.11.

Формирование сверхтонких пленок на основе W_2C осуществляли двумя способами.

Первый представлял собой карбидизацию пленки вольфрама при термообработке в вакууме в присутствии углерода в диапазоне 600 - 900 ^oC.

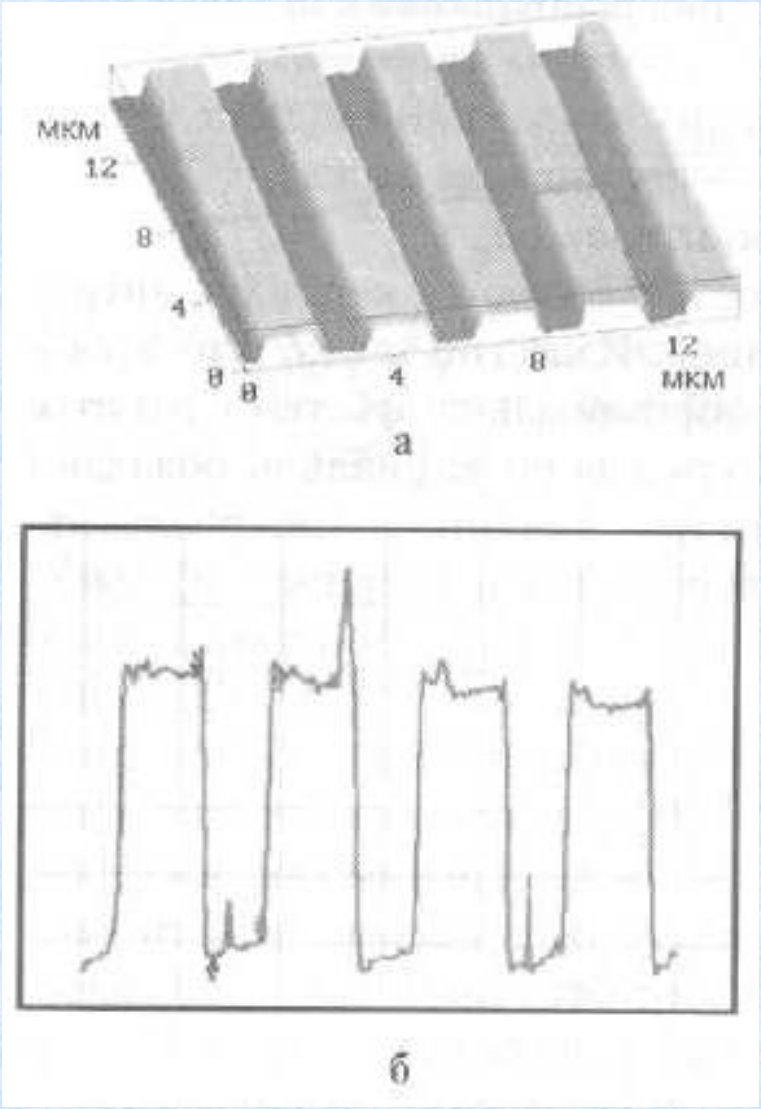

Рис. 7.11. АСМ изображение тестовых полосок W (а), и профиль их сечения (б). Толщина пленки вольфрама составляла 30 нм.

Вторая методика заключалась в последовательном осаждении слоев вольфрама и углерода в одном технологическом цикле напыления и последующей термообработке в вакууме. Синтез пленок TiO_{2-x} осуществляли отжигом пленок титана в парах воды в диапазоне 550 - 650 °С.

Результаты тестирования кантилеверов с покрытиями на основе W_2C и TiO_{2-x} показали, что ***данные микромеханические зонды в наибольшей степени удовлетворяют сформулированным выше требованиям***, предъявляемым к конструктивным и физическим параметрам проводящих кантилеверов. Следовательно, они могут быть эффективно использованы в сканирующей зондовой микроскопии, в частности, ***при проведении процесса локального зондового окисления полупроводниковых материалов и сверхтонких металлических пленок.***

Выводы лекции:

Назначение и требования к материалам: Электропроводящие зонды являются ключевым элементом сканирующей зондовой микроскопии и должны обладать высокой электропроводностью, механической прочностью и износостойкостью.

Технологии изготовления и контроль: Формирование острия и нанесение проводящих покрытий выполняется химическими, вакуумными, ионно-плазменными и литографическими методами с обязательным электронно-микроскопическим контролем геометрии.

Влияние параметров на точность: Радиус закругления острия, аспектное отношение и стабильность проводимости напрямую определяют пространственное разрешение и достоверность измерений на микро- и наноуровне.

Перспективные материалы: Использование углеродных нанотрубок, графеновых структур, нитридов и проводящих оксидов повышает ресурс работы зондов и расширяет возможности нанодиагностики.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1.Каковы основные требования к электропроводящим зондовым системам?
2. Какие материалы используются для изготовления электропроводящих зондов и почему?
2.В чём суть электрохимического метода формирования зонда?
3.Как электронная микроскопия используется для контроля качества зондов?
4.Какие наноматериалы применяются для повышения износостойкости и проводимости?
5.Как геометрия зонда влияет на пространственное разрешение и достоверность измерений?

Список литературных источников:

1.Белов Н. А., Киселёв Ю. В. Сканирующая зондовая микроскопия. — М.: Физматлит, 2018.
2.Калинина Е. В., Сухоруков А. И. Методы нанотехнологий. — М.: Техносфера, 2020.
3.Binnig G., Rohrer H. Scanning Tunneling Microscopy: From Birth to Adolescence. — Rev. Mod. Phys., 1987.
4.Bonnell D. A. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications. — Wiley, 2001.
5.Egerton R. F. Physical Principles of Electron Microscopy. — Springer, 2016.