

Лекция 9

Тема лекции: Основные методы создания наноструктур

Цель лекции:

Изучить физические и химические принципы формирования наноструктур различных типов, рассмотреть классификацию методов их получения, а также проанализировать технологические особенности “снизу-вверх” и “сверху-вниз” подходов, применяемых в нанотехнологии.

Основные вопросы:

1. Классификация методов создания наноструктур.
2. Подходы “снизу-вверх” (bottom-up) и “сверху-вниз” (top-down).
3. Физические методы получения наноструктур: испарение, осаждение, ионно-плазменные и лучевые процессы.
4. Химические методы: золь-гель, осаждение, восстановление, самосборка.
5. Механические методы: высокоэнергетическое измельчение и механохимический синтез.
6. Литографические технологии формирования наноструктур.
7. Методы эпитаксиального роста и самосборки.
8. Комбинированные и современные подходы (CVD, MBE, ALD)

Краткие тезисы:

Последние два десятилетия ознаменовались значительным интересом исследователей к созданию и исследованию свойств наноструктур. Наноструктуры представляют практический и научный интерес как для понимания фундаментальных электронных, магнитных, оптических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания новых приборов.

Квантово-механические эффекты в наноструктурах, такие, как квантование проводимости, перенормировка запрещенной зоны, кулоновская блокада и др., проявляющиеся в квантовых слоях, проводах и точках (см след. слайд), обеспечивают существенное повышение функциональных характеристик электронных и оптических приборов, а также сенсоров.

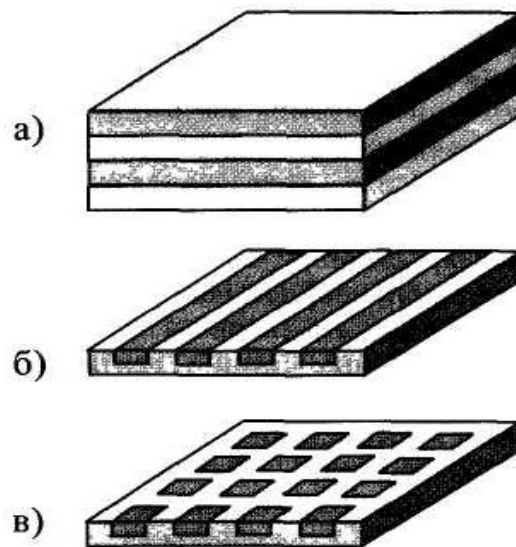


Рис.1-Основные типы наноструктур, состоящих из:
а) квантовых ям, б) квантовых проволок, в) квантовых точек.

Зондовые методы нанолитографии.

Развитие зондовых технологий (атомно-силовая микроскопия — AFM, сканирующая туннельная микроскопия — STM, сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия — SNOM) позволило перейти от визуализации наноструктур к их активному управлению и созданию на атомном уровне.

Разработаны многочисленные способы переноса атомов между зондом и подложкой под действием локального электрического поля. С использованием STM были получены наноразмерные кластеры золота, серебра и платины диаметром 10–20 нм, размещённые с точностью до одного атома.

Аналогичный подход применялся для перемещения отдельных атомов и молекул вдоль поверхности подложки, что стало основой атомной манипуляции (atomic manipulation).

Развиваются методы механического перемещения наночастиц и молекул зондом — простым смещением по поверхности при контроле силы взаимодействия. Эти методы позволяют формировать наноструктуры с атомарным разрешением и создавать функциональные узлы будущих наноустройств.

Металлы могут локально осаждаться в зазоре между зондом и подложкой в атмосфере металлоорганических соединений, молекулы которых диссоциируют под действием туннельного тока.

Такой процесс используется в методе локального осаждения с помощью STM, применяемом для написания нанопроводов и создания металлических наноконтактов.

Кроме того, в электрохимических зондовых микроскопах реализованы процессы локального растворения и осаждения веществ с субнанометровым пространственным разрешением. Это открывает возможности для прямого электрохимического «нанолитографирования» и построения трёхмерных наноструктур.

Таким образом, зондовые методы не только исследуют поверхность с атомной точностью, но и позволяют целенаправленно модифицировать её на уровне отдельных атомов и молекул, формируя задание будущих технологий атомной и молекулярной нанотехнологии.

Среди наиболее доступных методов создания наноструктур можно выделить **зондовые методы нанолитографии**.

С момента создания, сканирующего туннельного, а затем и атомно-силового микроскопов (АСМ) сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) из аналитических приборов превратились **в инструменты локального модифицирования и структурирования материалов на нанометровом уровне**.

Методы локального зондового воздействия можно классифицировать в зависимости от вида физического и химического воздействия, определяемого средой, которая разделяет зонд и подложку.

Сканирующие зондовые микроскопы – **это системы, способные контролировать перемещение зонда в непосредственной близости от поверхности с субнанометровой точностью**.

Зондовые микроскопы можно использовать как в атмосферных условиях, так и в вакууме.

В атмосферных условиях вода, адсорбированная на поверхности, формирует мениск между зондом и поверхностью, который играет важную роль в зондовых методах нанолитографии.

В большинстве методов локального зондового модифицирования поверхности требуется **создание напряженности поля между зондом и подложкой, достаточной для активации физико-химических процессов**.

СЗМ можно использовать **как источник электронов** для экспонирования электронорезистов.

При этом применяют различные режимы эмиссии электронов: **режим постоянного туннельного тока, бесконтактный режим атомного силового микроскопа с использованием электропроводящего зонда** и т.д.

При использовании в качестве резиста ПММА удастся формировать изображения с субнанометровым разрешением. Толщина пленки резиста, требуемая для проведения экспонирования, обычно составляет 35–100 нм. Экспонирование проводят в режиме сканирования зондом, на который подают отрицательное смещение в несколько десятков вольт. Проявление экспонированной области осуществляют в стандартных растворах, при этом **достигается разрешение порядка 50 нм.**

К новым методам зондовой нанолитографии можно отнести так называемый метод **«погруженного пера»**.

Этот метод основан на переносе молекул с зонда на подложку посредством диффузии частиц через мениск воды, соединяющий зонд и подложку.



Рис.2. - Схема проведения зондовой нанолитографии с помощью «погруженного пера»

Молекулы с требуемыми химическими свойствами наносятся на острие зонда посредством окунания в соответствующий разбавленный раствор реагента с последующим испарением растворителя (испарение часто осуществляют в потоке дифторэтана). Данный метод позволяет формировать линии шириной до 12 нм на расстоянии 5 нм одна от другой.

Среди материалов, которые наносили по описанной методике, следует выделить проводящие полимеры, золото, дендримеры, ДНК, органические красители, антитела и алканотиолы. Алканотиолы были использованы в виде монослоя в качестве маски для травления золота и последующего наноструктурирования поверхности кремния.

Существуют и другие методы формирования нанометровых рисунков с помощью зонда АСМ.

Например, возможно механическое модифицирование поверхности, которое проводят в режиме **постоянного или импульсного (ударного)**

давления на поверхность. Второй способ является предпочтительным, так как меньше подвержен влиянию шероховатости подложки.

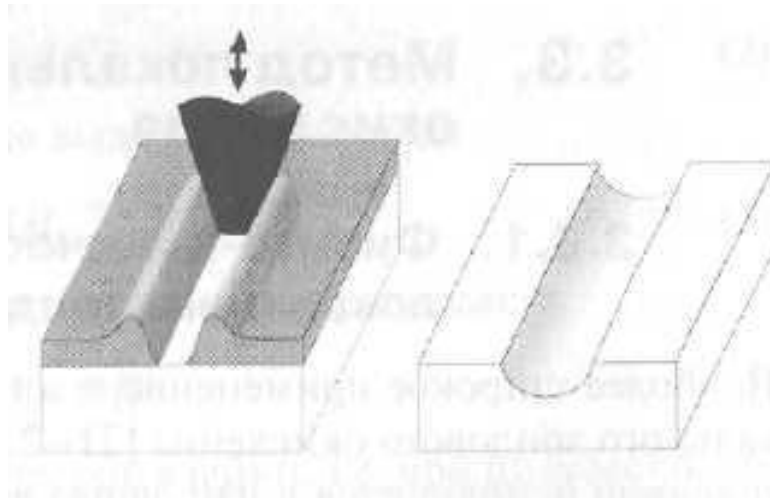


Рис.3. - Принципиальная схема механической зондовой литографии

Для осуществления локального воздействия в маскирующем покрытии, например в пленке фоторезиста толщиной 5–6 нм, формируют окно.

Для получения таких тонких маскирующих пленок стандартный раствор фоторезиста разбавляют в 10–50 раз и проводят центрифугирование со скоростью 4000–6000 об/мин в течение нескольких десятков секунд. Применяя такой подход, можно, например, сформировать канавки шириной 90 нм в эпитаксиальном слое GaAs, лежащем на стоп-слое из $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{x>0,35}$.

Для этого используют селективный травитель на основе лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: H_2O_2 : H_2O = 5: 10: 50). Механически модифицированные структуры могут быть использованы в качестве маски для **взрывной литографии** или **для последующего локального электрохимического осаждения**.

Значительные успехи достигнуты в настоящее время при использовании комбинирования механического и термического воздействий (термомеханическая литография).

Данный метод обеспечивает формирование субнанометровых углублений в пленках поликарбоната за счет термомеханического стимулирования фазового перехода полимер-стекло.

Термомеханическая литография является базовой идеей терабитных запоминающих устройств, пропагандируемой компанией IBM.

Их концептуальный подход строится на создании *многозондового картриджа*. Внешний вид структуры такого прибора представлен на следующем слайде.

Большое количество *микроэлектромеханических элементов* позволяет значительно повысить скорость записи и считывания информации.

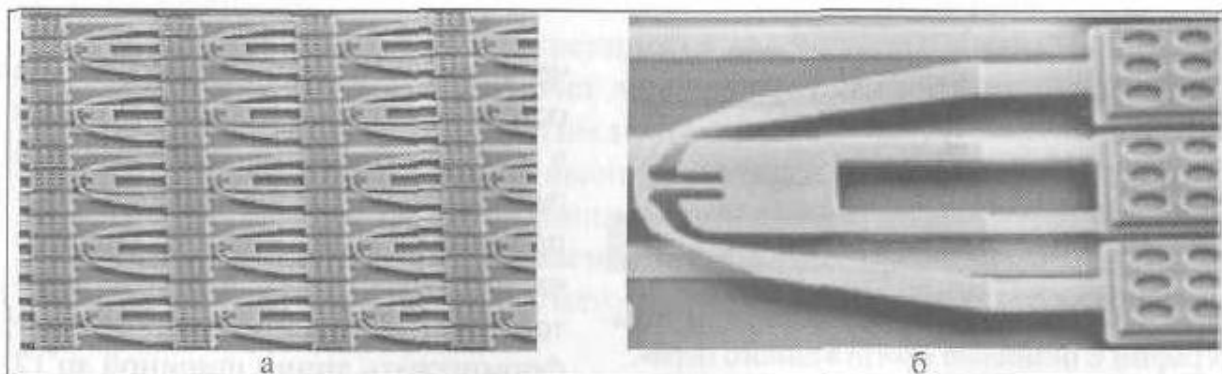


Рис.4. - Вид многозондового картриджа (а) и отдельный его элемент (б) для термомеханической литографии, созданной компанией IBM

Разработаны многочисленные способы *переноса атомов между зондом и подложкой под действием электрического поля*. Были получены наноразмерные кластеры Au, Ag, Pt размерами 10–20 нм. Аналогичный подход был применен для перемещения атомов с одного участка поверхности в другой.

Развиваются методы манипулирования наночастицами, молекулами и отдельными атомами вдоль поверхности подложки простым механическим смещением.

Металлы можно локально осаждать в зазоре между зондом и подложкой в атмосфере металлоорганических соединений, молекулы которых способны диссоциировать под действием электрического тока.

Локальное электрохимическое *растворение* и *осаждение* можно осуществлять в электрохимических зондовых микроскопах с субнанометровым разрешением.

Подходы “снизу-вверх” (bottom-up) и “сверху-вниз” (top-down)

Развитие нанотехнологий привело к формированию двух фундаментальных стратегий построения наноструктур — bottom-up (снизу-вверх) и top-down (сверху-вниз). Обе стратегии направлены на достижение наномасштабной организации вещества, однако используют принципиально различные физико-химические подходы.

Подход “снизу-вверх” (Bottom-up)

Суть метода: Наноструктуры формируются из отдельных атомов, ионов или молекул, которые под воздействием физических или химических взаимодействий самопроизвольно организуются в более сложные структуры — кластеры, наночастицы, нанопроволоки, плёнки и трёхмерные каркасы.

Физико-химическая основа: Формирование структуры происходит за счёт самоорганизации и самосборки (self-organization / self-assembly), когда система стремится к минимуму свободной энергии. В роли движущих сил выступают: ван-дер-ваальсовы силы, водородные связи, электростатические взаимодействия, поверхностная диффузия и межатомные силы когезии.

Типичные методы bottom-up подхода: Химическое осаждение из газовой фазы (CVD, MOCVD) — образование наноплёнок и нанотрубок. Молекулярно-пучковая эпитаксия (MBE) — послойный атомарный рост кристаллов. Золь-гель процесс — получение оксидных наночастиц и пористых материалов. Самосборка (self-assembly) — организация молекул или наночастиц в упорядоченные решётки и слои. Химическое восстановление — получение металлических наночастиц из растворов солей. Биотемплатные и биомиметические методы — использование природных структур (ДНК, вирусов, белков) как шаблонов. Преимущества подхода снизу-вверх: высокая атомарная точность и контроль состава; получение структур с минимальными дефектами; возможность массового параллельного синтеза наноструктур; высокая энергоэффективность и экологичность процессов.

Ограничения: сложность управления крупномасштабной упорядоченностью; необходимость стабилизации и пассивации наноструктур; трудности интеграции в макроустройства (например, в схемы нанoeлектроники). Примеры: самосборка квантовых точек InAs на подложке GaAs (эпитаксиальный рост Stranski–Krastanov); синтез наночастиц Ag и Au в растворах; выращивание углеродных нанотрубок методом CVD; формирование мезопористых силикатов SBA-15, MCM-41.

Подход “сверху-вниз” (Top-down)

Суть метода: Процесс создания наноструктур путём механического, физического или химического уменьшения размеров макроскопического материала до нанометрового уровня. Другими словами, нанообъекты формируются путём удаления лишнего материала из массива, плёнки или объёма — подобно «высечению» структуры.

Типичные методы top-down подхода:

Литография: фотолитография (оптическая, ультрафиолетовая, рентгеновская), электронно-лучевая литография, ионно-пучковая литография.

Травление (etching): химическое или плазмохимическое, ионное (Reactive Ion Etching).

Механические методы: высокоэнергетическое измельчение; механохимический синтез. Фокусированные пучки: Focused Ion Beam (FIB); лазерная наноструктуризация поверхности. Зондовые методы: STM и AFM-литография, локальное осаждение, атомная манипуляция. Преимущества подхода сверху-вниз: высокая точность позиционирования и геометрического контроля; совместимость с современной микроэлектронной технологией; возможность интеграции наноструктур в устройства.

Недостатки: высокая стоимость оборудования и сложность процессов; ограничение по минимальному размеру (около 5–10 нм); возможность появления структурных дефектов при травлении или облучении.

Примеры: создание нанопроводов методом электронно-лучевой литографии; изготовление квантовых ям и наноканалов в кремниевых структурах; фокусированное травление для наногравировки; STM-манипуляция атомами (создание логотипа IBM из атомов ксенона).

Испарение и конденсация в вакууме

Это один из базовых методов физического осаждения. Вакуум обеспечивает высокую чистоту среды и контролируемое осаждение атомов или молекул на подложку. Принцип: материал испаряется (термически, электронным пучком, лазером) и осаждается на холодной поверхности, где конденсируется в виде тонкой наноплёнки или кластеров.

Преимущества: высокая чистота; контролируемая толщина слоя (от 1–2 нм); возможность создания многослойных систем и сверхрешёток. Применение: формирование металлических и диэлектрических наноплёнок, зеркал, катализаторов, сенсорных покрытий. 3.2. Ионно-плазменные методы осаждения (PVD, Sputtering).

В основе лежит распыление мишени ионным потоком (аргоновая плазма, ионное разрядное поле) и осаждение материала на подложку.

Используются различные варианты: магнетронное распыление (Magnetron sputtering); ионно-лучевое осаждение (Ion beam deposition).

Достоинства: равномерность осаждения; возможность работы с тугоплавкими материалами; высокая адгезия покрытий.

Применение: получение наноструктурированных плёнок TiN, Al₂O₃, CrN, CoPt, а также многослойных наноструктур для оптики и электроники.

Лазерная абляция.

Метод основан на испарении и ионизации материала под действием импульсного лазера. Плотность энергии лазерного излучения (10⁸–10⁹ Вт/см²)

вызывает локальный взрывной нагрев поверхности и образование плазменного облака, из которого происходит конденсация наночастиц.

Особенности: используется для синтеза наночастиц металлов, керамик, карбидов; допускает формирование нанокомпозитов в жидкой фазе; позволяет получать наноплёнки с узким распределением частиц по размерам.

Ионная имплантация

Вещество облучается ускоренным потоком ионов нужного элемента с энергией десятков–сотен кэВ. Ионы проникают в приповерхностный слой (10–100 нм), изменяя состав и создавая наноструктурированные области, дефекты и аморфные зоны. Результаты: повышение твёрдости, коррозионной стойкости; изменение электропроводности и оптических свойств; формирование квантовых точек и барьеров в полупроводниках. Осаждение из плазмы (Plasma-Enhanced CVD, PECVD).

Метод сочетает принципы химического и физического осаждения.

В реакционной камере создаётся плазма низкого давления, где происходит разложение газовых прекурсоров (например, силана, аммиака, углеводородов).

Активные частицы осаждаются на подложку, образуя тонкие наноструктурированные слои SiO_2 , Si_3N_4 , а также графеноподобные покрытия.

Преимущества: низкие температуры осаждения (<400 °C); высокая однородность; возможность осаждения на большие площади.

Механохимические и энергетические воздействия

Методы включают высокоэнергетическое измельчение, ударное прессование, ультразвуковую и искровую обработку.

При интенсивных механических воздействиях происходит разрушение кристаллической решётки, измельчение зёрен, образование аморфных и нанокристаллических фаз. Применение: синтез порошков интерметаллидов; формирование нанокристаллических сплавов; подготовка композитов для последующего спекания. Преимущества физических методов-высокая чистота и контролируемость процессов; воспроизводимость и масштабируемость; возможность интеграции с микроэлектронными технологиями; получение наноструктур различной морфологии (плёнки, проволоки, кластеры). Ограничения: сложность управления химическим составом при многокомпонентных системах; дорогостоящее оборудование и необходимость вакуумных условий; ограниченные возможности трёхмерного структурирования.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. В чём заключается различие между подходами “снизу-вверх” и “сверху-вниз”?
2. Какие физические методы применяются для создания наноструктур?
3. Опишите принцип золь-гель метода.
4. Что представляет собой процесс самосборки наночастиц?
5. Какие литографические технологии обеспечивают наименьшее разрешение?
6. Что такое MBE и ALD и где они применяются?
7. В каких областях используются наноструктурированные материалы?

Список литературных источников:

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007.
2. Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019.
3. Poole, C. P., Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology. — Wiley, 2003.
4. Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. — Imperial College Press, 2011.
5. Vollath, D. Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications. — Wiley-VCH, 2013.
6. Bhushan, B. (Ed.) Springer Handbook of Nanotechnology. — Springer, 2017.