

Лекция 9

Тема Лекции:

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУР

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

Цель лекции:

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

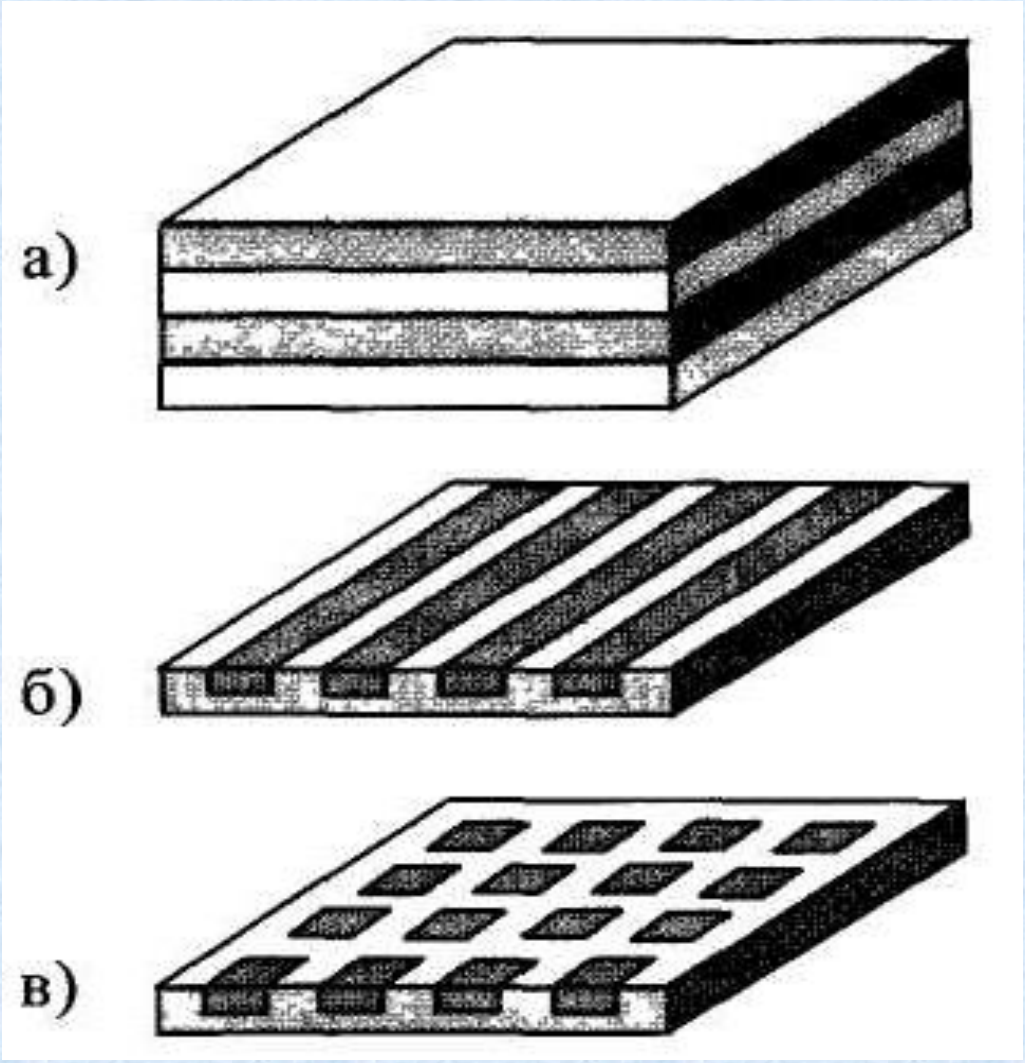
Основные вопросы:

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)

Основные методы создания наноструктур

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.



Основные типы наноструктур, состоящих из:

а) квантовых ям,

б) квантовых проволок,

в) квантовых точек.

Зондовые методы нанолитографии

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 удается 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.



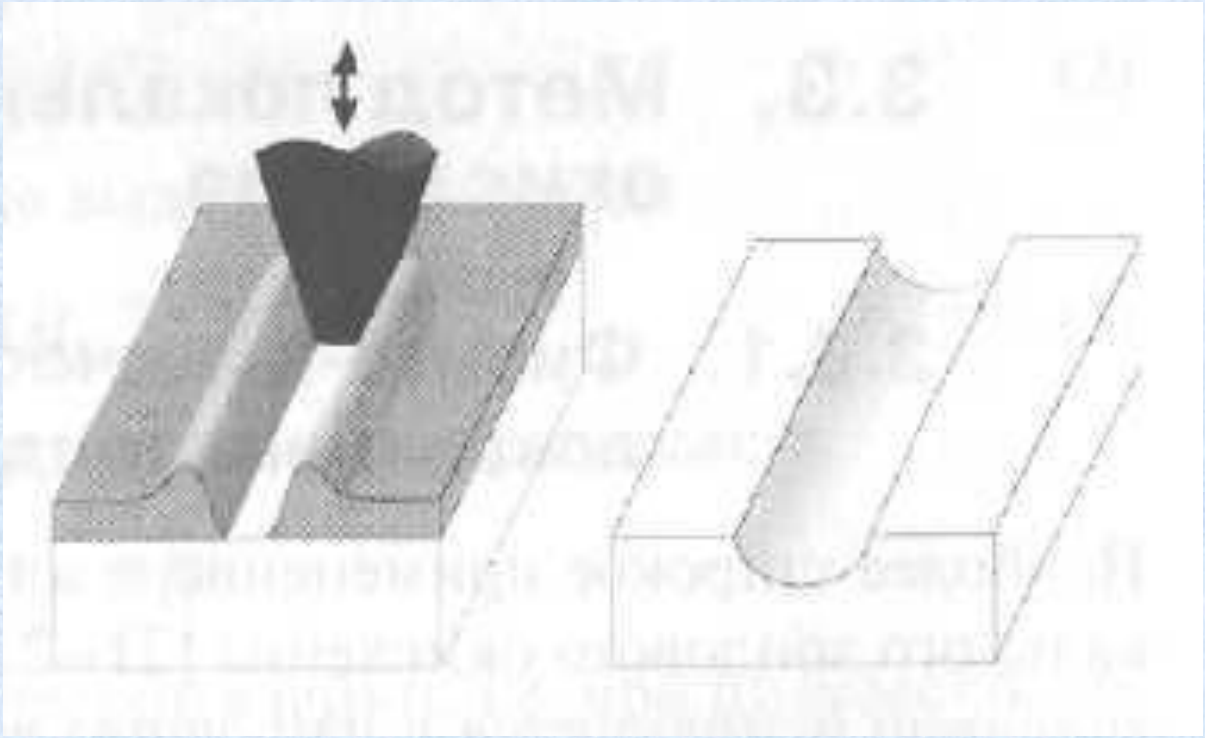
Схема проведения зондовой нанолитографии
с помощью «*погруженного пера*»

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.



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 $Al_xGa_{1-x}As_x$>0,35.

Для этого используют селективный травитель на основе лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$: 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***.

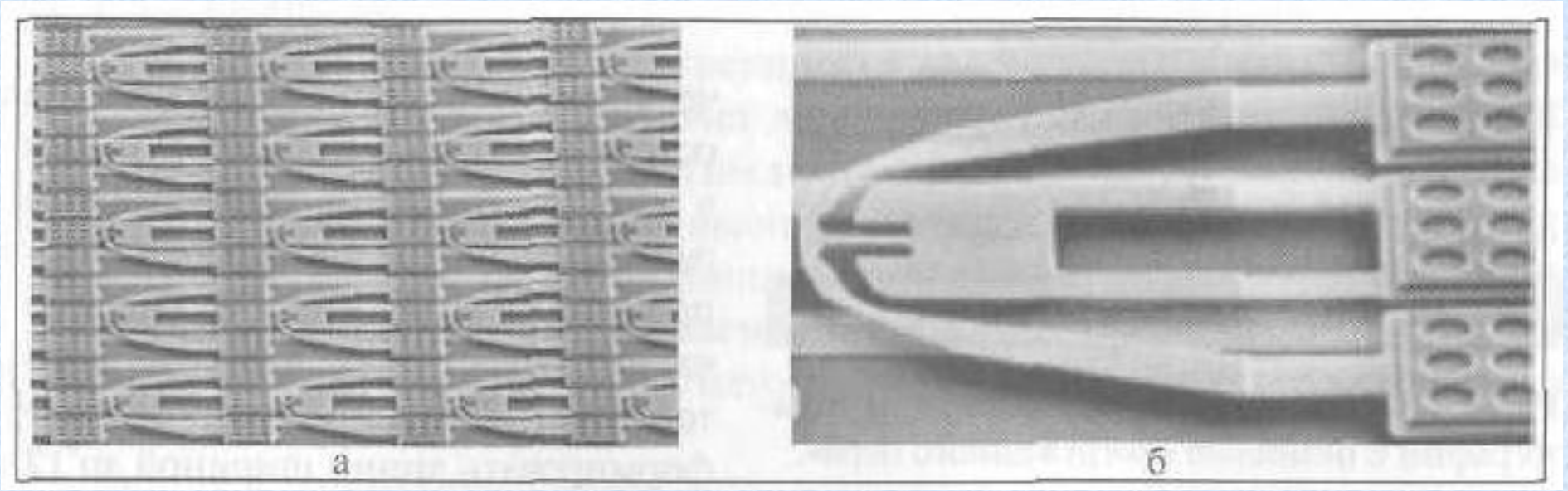
Значительные успехи достигнуты в настоящее время при использовании ***комбинирования механического и термического воздействий (термомеханическая литография).***

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.



Вид ***многозондового катриджа*** (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.

Метод локального зондового окисления

Физико-химические основы метода локального зондового окисления

Наиболее широкое применение в зондовой литографии получил метод локального зондового окисления. В связи с тем что данный метод интенсивно используется в настоящее время как для локальной модификации свойств различных твердых материалов, так и для изготовления активных элементов наноэлектроники.

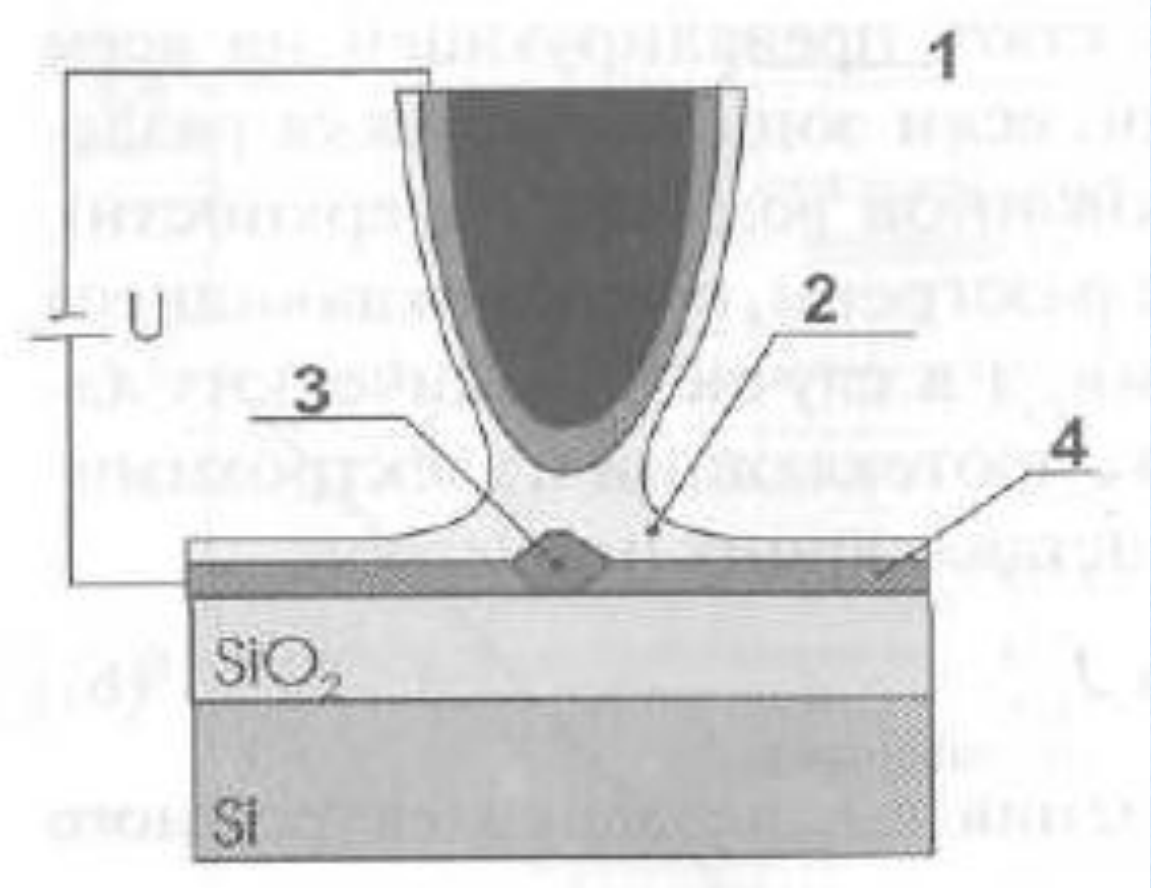
Суть метода связана с протеканием электрохимической реакции под проводящим зондом на способной окисляться поверхности при приложении к ней положительного смещения относительно зонда.

В настоящее время зондовое окисление является хорошо изученным процессом.

Обычно его проводят в атмосферных условиях без погружения в жидкость. Во влажной атмосфере на поверхности зонда и подложки имеется ***несколько монослоев адсорбированной влаги***, которые образуют соединяющий мениск. Такого рода двухэлектродную электрохимическую систему принято называть ***наноячейкой***.

Под действием электрического поля, создаваемого между зондом и проводящей поверхностью, на подложке образуются нанометровые окисленные участки.

В качестве окислителя наиболее часто выступает ***атмосферная влага, адсорбированная на поверхности***. Размеры образующихся оксидных областей зависят как от электрических режимов модификации, так и от внешних атмосферных условий. Вода, расходуемая на окисление, поступает в зазор между зондом и поверхностью из воздуха.



Принципиальная схема электрохимической ячейки:

1 – проводящее покрытие;

2 – слой адсорбата;

3 – анодный слой;

4 – окисляемая пленка.

При постоянной разности потенциалов ΔU, прикладываемой между зондом и подложкой, основное падение напряжения происходит в растущем оксиде.

Локальное распределение скорости образования оксида определяется разностью потенциалов в каждой точке, что приводит к зависимости толщины оксида от расстояния между зондом и данной точкой на поверхности.

Процесс анодного окисления элементарного металла можно описать рядом уравнений. На металлическом аноде возможно протекание следующих двух реакций:

$$Me + xH_2O = MeO_x + 2xH^+ + 2xe^-, \quad (1)$$

$$2H_2O = O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^- \quad (2)$$

Одновременно на катоде возможно выделение водорода

$$2H_2O + 4e^- = 2H_2\uparrow + 2OH^-, \quad (3)$$

а в зазоре между зондом и подложкой устанавливается равновесие

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad (4)$$

В условиях обычной электролитической ячейки, т.е. при полубесконечном объеме электролита, протекание реакций (1) и (2) приводит к локальному изменению pH вблизи анода. Однако в условиях зондового окисления катод и анод расположены настолько близко, что ионы H^+ и OH^-, образующиеся в результате реакций (1) - (3), рекомбинируют мгновенно по реакции (4). Поэтому в зондовом окислении можно пренебречь изменением pH в приэлектродном пространстве.

Однако зондовое окисление имеет ту особенность, что на начальных стадиях окисления существенную роль могут играть процессы туннельного переноса электронов с зонда в подложку через естественный оксид. Этот процесс можно описать следующей условной схемой:

$$e^-\ (\text{зонд}) \rightarrow e^-\ (\text{подложка}) \qquad (5)$$

Следует отметить, что схема (5) может стать превалирующей на всем протяжении процесса зондового воздействия, если зонд и подложка разделены вакуумом (или в отсутствии адсорбированной воды на поверхности). Тогда в пленке могут происходить локальные разогревы, сопровождающиеся фазовыми или структурными превращениями, а в случае органических адсорбатов – полимеризацией. Суммарный ток, протекающий в электрохимической ячейке, определяется суммой токов составляющих процессов:

$$I = J_{ox} + J_{O_2} + J_T + J_C \qquad (6)$$

где J_i соответственно токи окисления, выделения кислорода, электронного туннелирования и зарядки емкостей.

Прикладываемая к наноячейке разность потенциалов ΔU распределяется между отдельными элементами цепи следующим образом:

$$\Delta U = \Delta\varphi_S + \Delta\varphi_{\frac{S}{OX}} + \Delta\varphi_{OX} + \Delta\varphi_{\frac{OX}{H_2O}} + \Delta\varphi_{H_2O} + \\ + \Delta\varphi_{H_2O/tip} + \Delta\varphi_{tip} \qquad (7)$$

где $\Delta\varphi_i$ соответственно изменения потенциалов в объеме подложки, на границе раздела подложка/оксид, в объеме оксида, на границе оксид/вода, в объеме воды, на границе вода/зонд, в объеме зонда.

По мере увеличения толщины оксида происходит перераспределение потенциалов за счет увеличения $\Delta\varphi_{ox}$ согласно зависимости

$$\Delta\varphi_{ox}(t) = \Delta U - \sum \Delta\varphi_i(t) \qquad (8)$$

Рост оксида происходит по трем направлениям, что приводит к необходимости учета того, что $\Delta\varphi_{ox} = f(x,t)$.

На процесс зондового окисления существенное влияние оказывает ***адсорбционно-десорбционный баланс на поверхности подложки и зонда***.

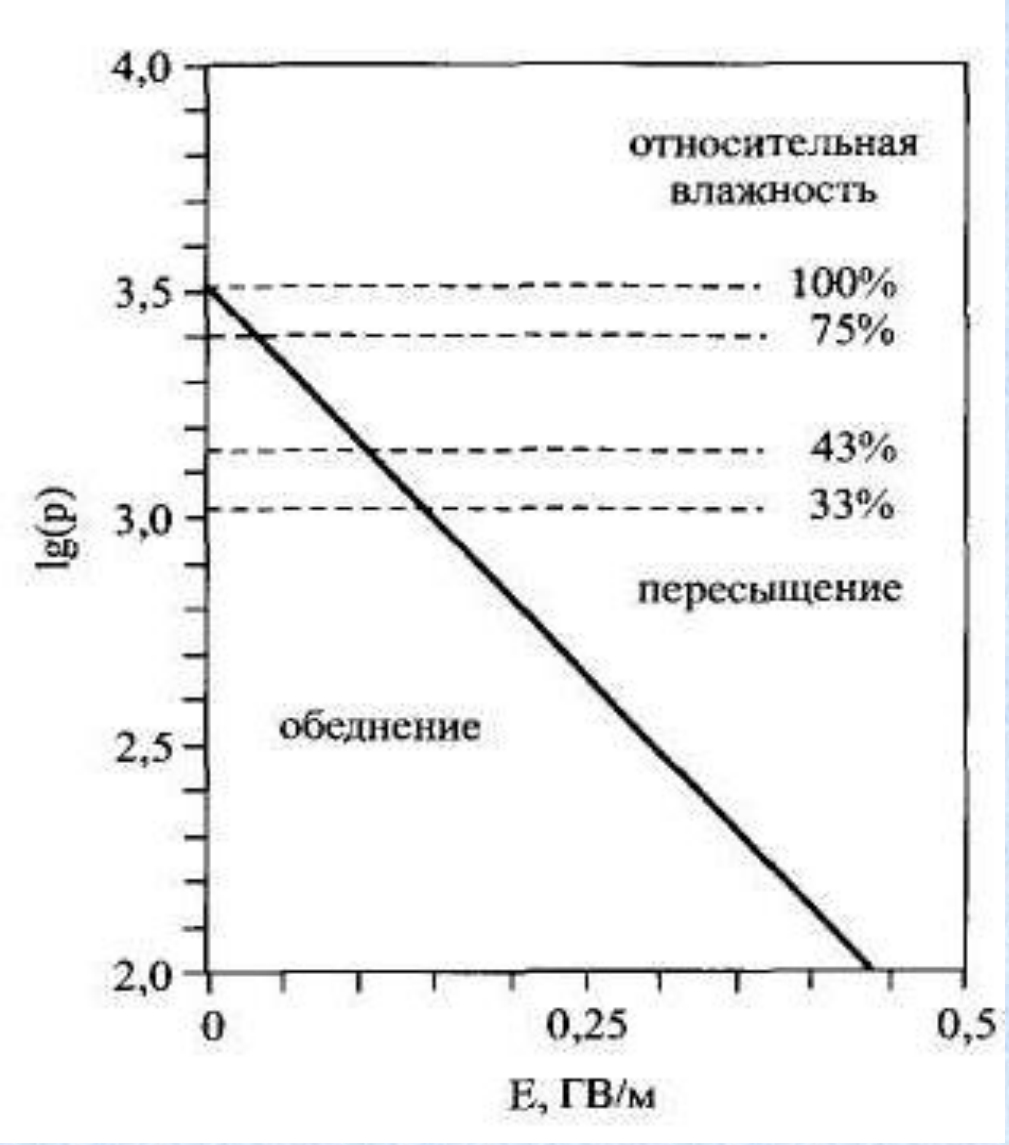
Реакции (1–4) непосредственно указывают на значительное потребление молекул воды в ходе электрохимического процесса. В то же самое время в начальный момент на поверхности имеется всего несколько монослоев H_2O, что, очевидно, является недостаточным для наблюдаемого формирования нескольких десятков монослоев оксида даже при экстремально низкой влажности. В действительности ***доставка воды в зазор между зондом и подложкой осуществляется под действием электрического поля напряженностью E***, которая достигает величин порядка ГВ/м, и оказывает ориентирующее действие на полярные молекулы воды вдоль вектора напряженности электрического поля.

Это приводит к локальному снижению давления насыщенных паров воды p_s согласно уравнению

$$\mu_{H_2O}(l) - N_A E m \cos\alpha = \mu^0_{H_2O}(g) + RT \ln p_s \qquad (9)$$

где $\mu_{H_2O}(l)$ и $\mu^0_{H_2O}(g)$ – химические потенциалы жидкой и газообразной воды в отсутствие электрического поля; m – дипольный момент молекул воды; α – угол между нормалью к поверхности и линией, соединяющей данную точку поверхности с острием зонда. Уравнение (9) предсказывает возможность пересыщения паровой фазы, при достижении некоторой пороговой напряженности электрического поля. ***Это поле и обеспечивает доставку воды, потребленной в ходе окисления.***

На следующем слайде представлена зависимость давления насыщенных паров воды от напряженности электрического поля.



Зависимость давления насыщенных паров воды от напряженности электрического поля

Для заданной относительной влажности может наблюдаться пересыщение паровой фазы по отношению к жидкой фазе при превышении некоторой величины напряженности поля и как следствие конденсация влаги.

Например, при ***относительной влажности 33%, конденсация будет происходить при E > 150 МВ/м.***

Относительная влажность оказывает существенное влияние не только на величину пороговой напряженности поля, но и на латеральные размеры формируемых оксидных областей. Это объясняется зависимостью формы мениска воды, соединяющего зонд и подложку как от толщины слоя адсорбированной воды, так и от расстояния между зондом и подложкой.

Природа этой зависимости наглядно иллюстрируется геометрической моделью, представленной на следующем слайде.



$D_{ox} = D_{tip}$ $D_{ox} >> D_{tip}$

Схематическое изображение иглы зонда относительно поверхности

Видно, что одним из путей ***уменьшения ширины линий***, формируемых при окислении, ***является увеличение расстояния между зондом и подложкой***. Максимально допустимый подъем зонда над поверхностью следует определять по величине силового гистерезиса, устанавливаемого экспериментально для выбранных материалов и внешних условий.

Согласно представлениям о кинетике анодного окисления, толщина образующегося оксида зависит от приложенного потенциала и длительности процесса. На практике в СЗМ удается измерить не толщину оксида, а изменение высоты выступа относительно уровня неокисленной поверхности. Поэтому необходимо различать толщину оксида h_{ox}, который формируется, и изменение высоты Δh_{ox}, которое измеряется. Толщину образующегося при анодной поляризации оксида можно рассчитать на основании закона Фарадея следующим образом:

$$h_{ox}(t) = \frac{\eta Q A_{ox}}{S \rho_{ox} z F} = \frac{\eta \chi}{S} \int_0^t J(t) dt \qquad (10)$$

где A_{ox} - молярная масса образующегося вещества; ρ_{ox} - его удельная плотность; S - площадь окисленной поверхности; F - постоянная Фарадея; Q - суммарный заряд, затраченный на окисление;

$J(t)$ - мгновенное значение силы тока, протекающего в цепи; η - выход по току; z - число электронов необходимых для протекания реакции окисления.

Так как стимулированное зондовое окисление проводят обычно ***в режиме постоянного напряжения***, то для определения толщины необходимо знать закон изменения тока в процессе роста оксида.

Для решения этой задачи удобно привести уравнение (7) в виде

$$\Delta U = \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_{0x} \qquad (11)$$

где $\Delta\varphi_0$ включает в себя все скачки потенциала в электрохимической цепи, за исключением изменения потенциала в самом оксиде. Эта величина в первом приближении характеризует омическое падение напряжения в электрической цепи без учета сопротивления оксида.

Она также может включать в себя падение напряжения в естественном оксиде, присутствующем на реальной поверхности.

Падение напряжения в растущем оксиде связано с толщиной оксида и напряженностью электрического поля простым соотношением

$$\Delta\varphi_{ox}(t) = Eh_{ox}(t) \qquad (12)$$

Если пренебречь изменением напряженности электрического поля в оксиде при изменении плотности протекающего тока и не учитывать изменения сопротивления подложки в ходе образования оксида, то изменение параметров анодирования во времени можно записать в виде

$$\Delta U = \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_{ox}(t) = \Delta\varphi_0 + J(t)R_c + \frac{E\chi}{S}\int_0^t J(t)dt \qquad (13)$$

Решение уравнения (13) при условии, что в момент времени $t = 0$ напряжение падает только на сопротивлении электрохимической цепи, имеет вид

$$J(t) = \frac{\Delta U - \Delta\varphi_0}{R_c} \exp\left(-\frac{E\chi}{R_c S} t\right) \qquad (14)$$

Подстановка (14) в (11) дает следующее уравнение для зависимости толщины оксида от времени потенциостатического анодирования:

$$h_{ox}(t) = \frac{\Delta U - \Delta\varphi_0}{E} \left\{1 - \exp\left(-\frac{E\chi}{R_c S} t\right)\right\} \qquad (15)$$

а для измеряемого изменения толщины пленки:

$$\Delta h_{ox}(t) = \frac{(k-1)}{k} \frac{(\Delta U - \Delta\varphi_0)}{E} \left\{1 - \exp\left(-\frac{E\chi}{R_c S} t\right)\right\} \qquad (16)$$

где k - коэффициент, определяющий изменение положения внешней поверхности растущей пленки относительно исходной поверхности металла, определяемый соотношением

$$h_{ox} = \frac{\rho_{Me} A_{ox}}{\rho_{ox} A_{Me}} h_{Me} = k h_{Me} \qquad (17)$$

где ρ_{Me}, A_{Me} - удельная плотность и молярная масса металла соответственно.

Такой подход к описанию кинетики роста анодного оксида дает хорошее соответствие между теоретическими оценками и экспериментальными результатами в случае массивных образцов.

Очевидно, что в случае тонких пленок металла допущение о постоянстве сопротивления цепи справедливо только при достаточно коротких воздействиях тока, когда изменением сопротивления пленки металла можно пренебречь.

Выводы лекции:

Две стратегии формирования наноструктур: Получение наноматериалов базируется на подходах «сверху вниз» (top-down — измельчение и литография макрообъектов) и «снизу вверх» (bottom-up — сборка структур из отдельных атомов и молекул).

Классификация методов синтеза: В зависимости от природы воздействия технологии делятся на физические (испарение, ионно-плазменные и лучевые процессы), химические (золь-гель, восстановление, осаждение, самосборка) и механические (высокоэнергетическое измельчение).

Прецизионные и комбинированные технологии: Создание сложных гетероструктур и тонких плёнок с атомной точностью обеспечивается литографическими методами, эпитаксиальным ростом и современными газофазными процессами (CVD, MBE, ALD).

Технологический выбор: Сочетание физико-химических принципов и методов формирования позволяет целенаправленно управлять геометрией, составом и функциональными свойствами нанообъектов.

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.