

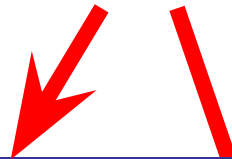
2. Методы формирования наноразмерных структур (нанотехнологии)

2.1.	Традиционные методы осаждения пленок	2.1.1. Химическое осаждение материалов из газовой фазы*
		2.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия*
2.2.	Методы, использующие сканирующие зонды	2.2.1. Физические основы
		2.2.2. Атомная инженерия
		2.2.3. Локальное окисление металлов и полупроводников
		2.2.4. Локальное химическое осаждение материалов из газовой фазы
2.3.	Нанолитография	2.3.1. Электронно-лучевая литография*
		2.3.2. Профилирование резистов сканирующими зондами*
		2.3.3. Нанопечать*
		2.3.4. Сравнение нанолитографических методов*
2.4.	Саморегулирующиеся процессы	2.4.1. Самосборка молекул
		2.4.2. Самоорганизация атомов в объемных материалах
		2.4.3. Самоорганизация атомов при эпитаксии
2.5.	Формирование наноструктурированных материалов	2.5.1. Пористый кремний*
		2.5.2. Пористый анодный оксид алюминия *
		2.5.3. Углеродные наноструктуры *

* темы для самостоятельного изучения

Нанотехнология (nanotechnology)

совокупность методов и средств, обеспечивающих создание структур, состоящих из отдельных атомов, молекул и макромолекулярных блоков с типичными размерами от единиц до сотен нанометров, а также материалов и функциональных систем на их основе.



Принцип “сверху-вниз” (top-down approach)

создание структур необходимой конфигурации и размера путем избирательного удаления материала, заранее нанесенного на подложку.

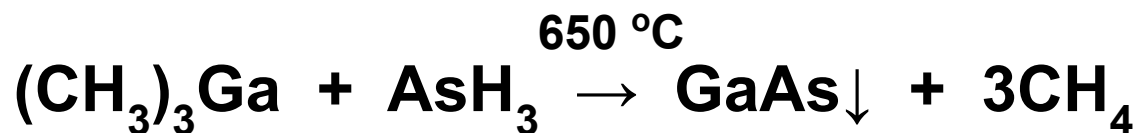
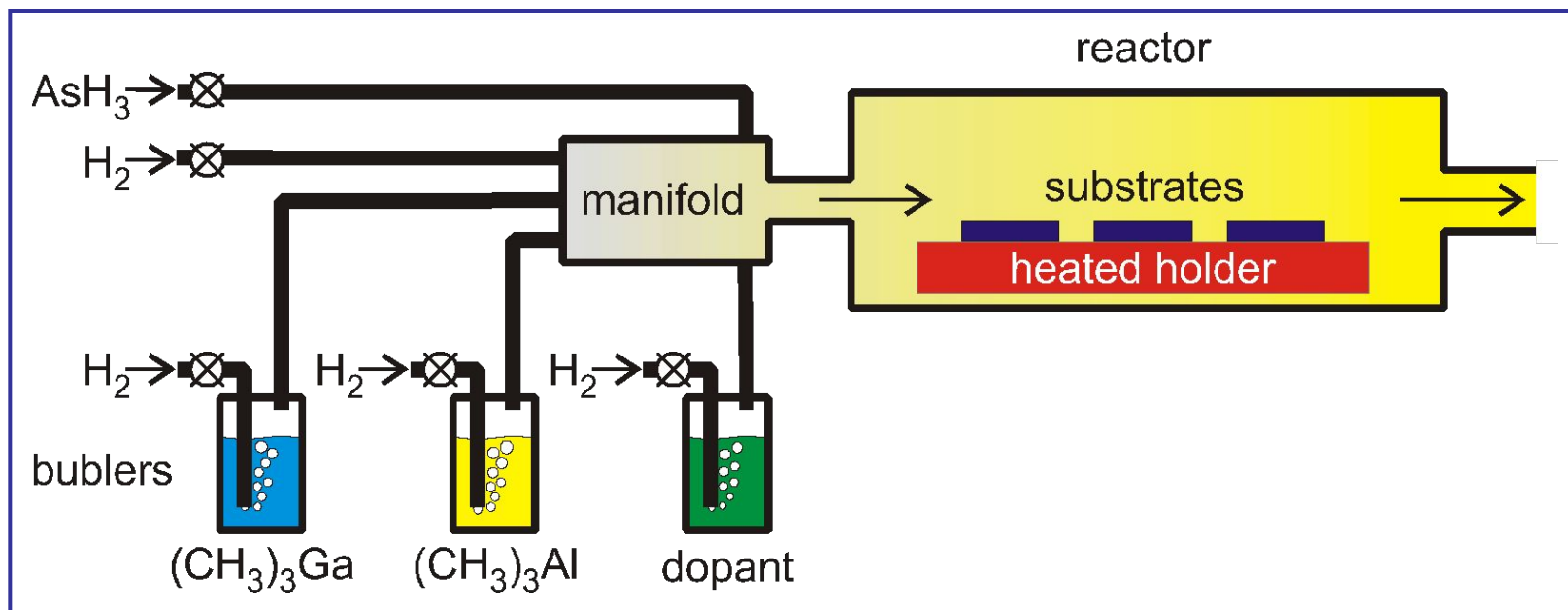


Принцип “снизу-вверх” (bottom-up approach)

предполагает формирование требуемых структур путем селективного осаждения атомов и молекул на заданных участках поверхности подложки.

2.1. Традиционные методы осаждения пленок

2.1.1. Химическое осаждение материалов из газовой фазы (chemical vapor deposition)*



Химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении

(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)

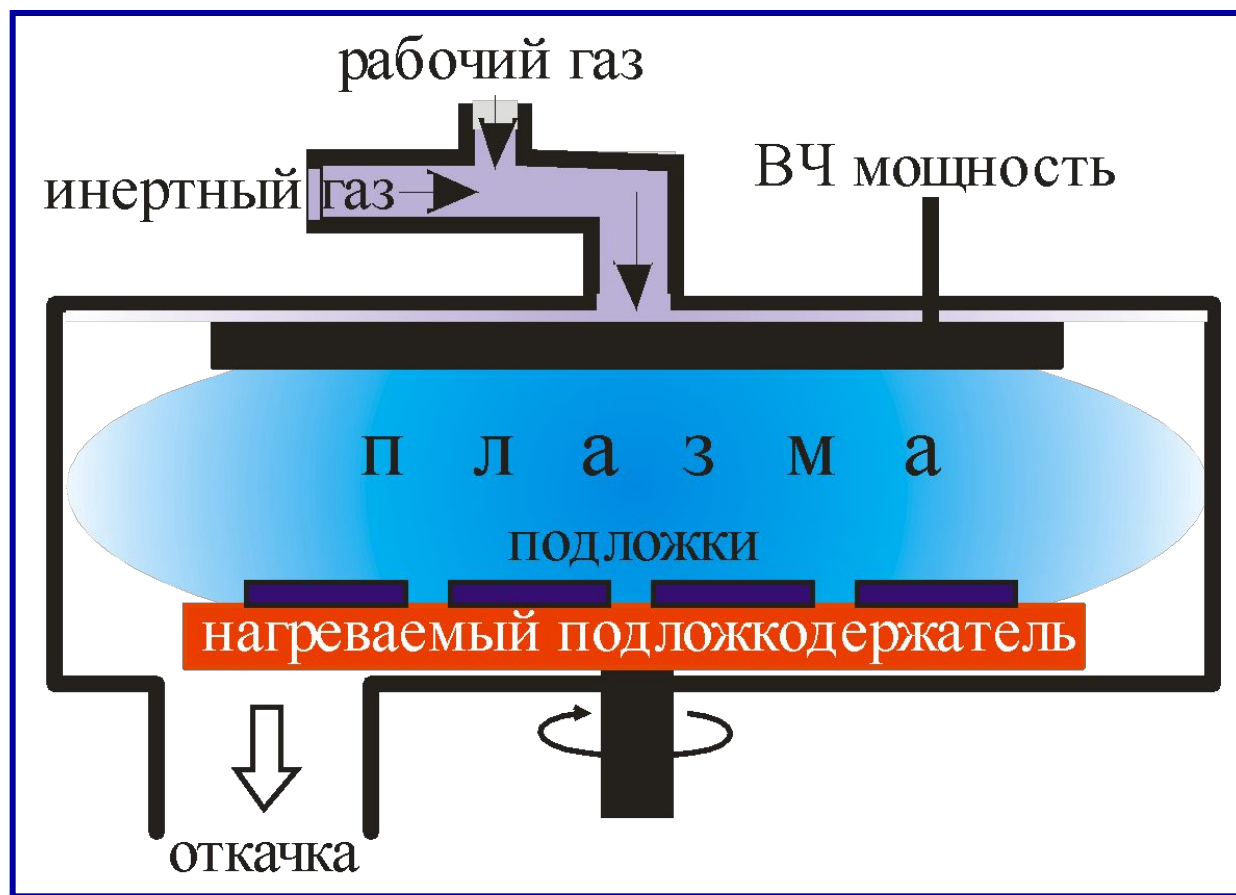
$P = 0,1 - 2,0 \text{ Torr}$

MOCVD machine

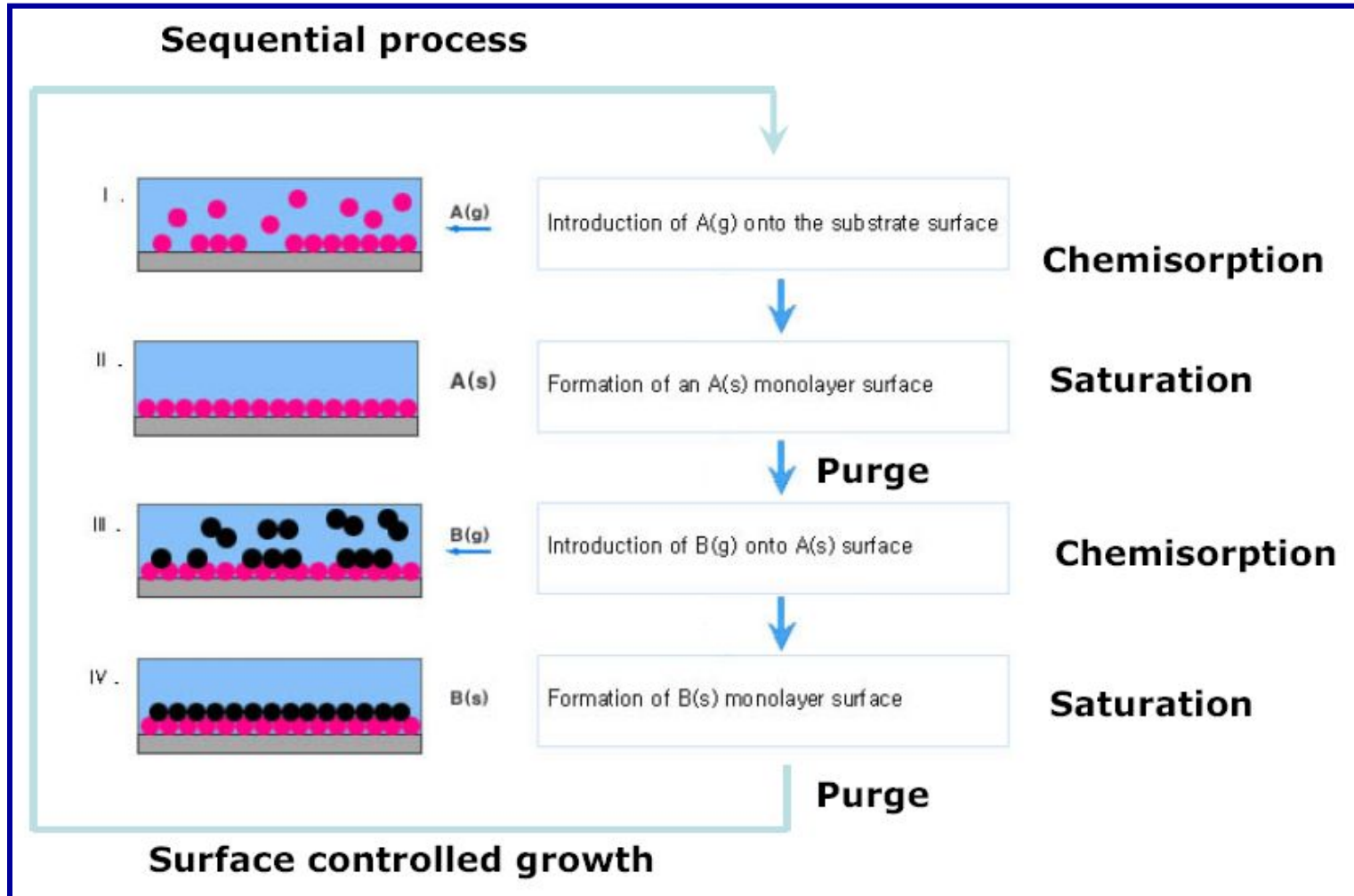


http://www.mtmi.vu.lt/pfk/funkc_dariniai/images/mocvd.gif

Химическое осаждение материалов из газовой фазы, стимулированное газоразрядной плазмой (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)



Осаждение атомарных слоев (atomic layer deposition, ALD)



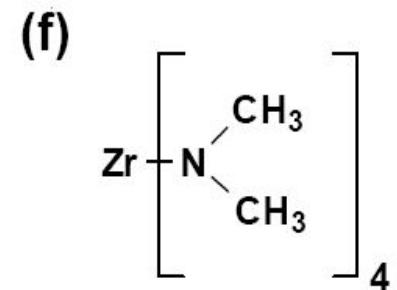
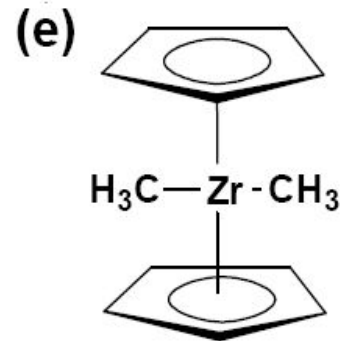
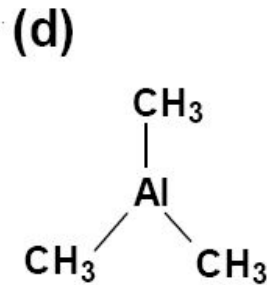
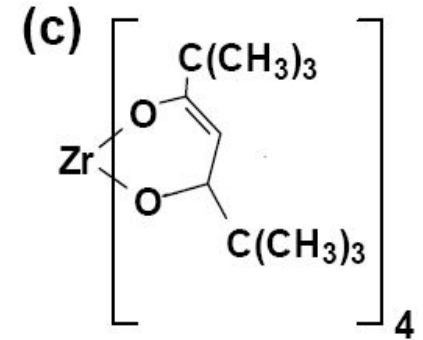
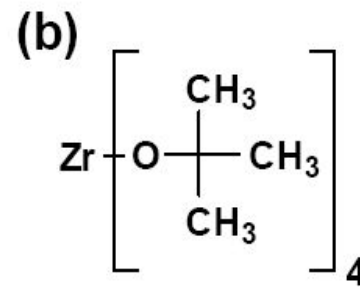
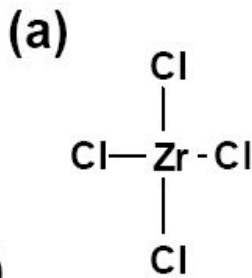
T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films, *U.S. Patent 4 058 430* (1977).

M. Ahonen, M. Pessa, T. Suntola, A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method, *Thin Solid Films* **65**, 301-307 (1980).

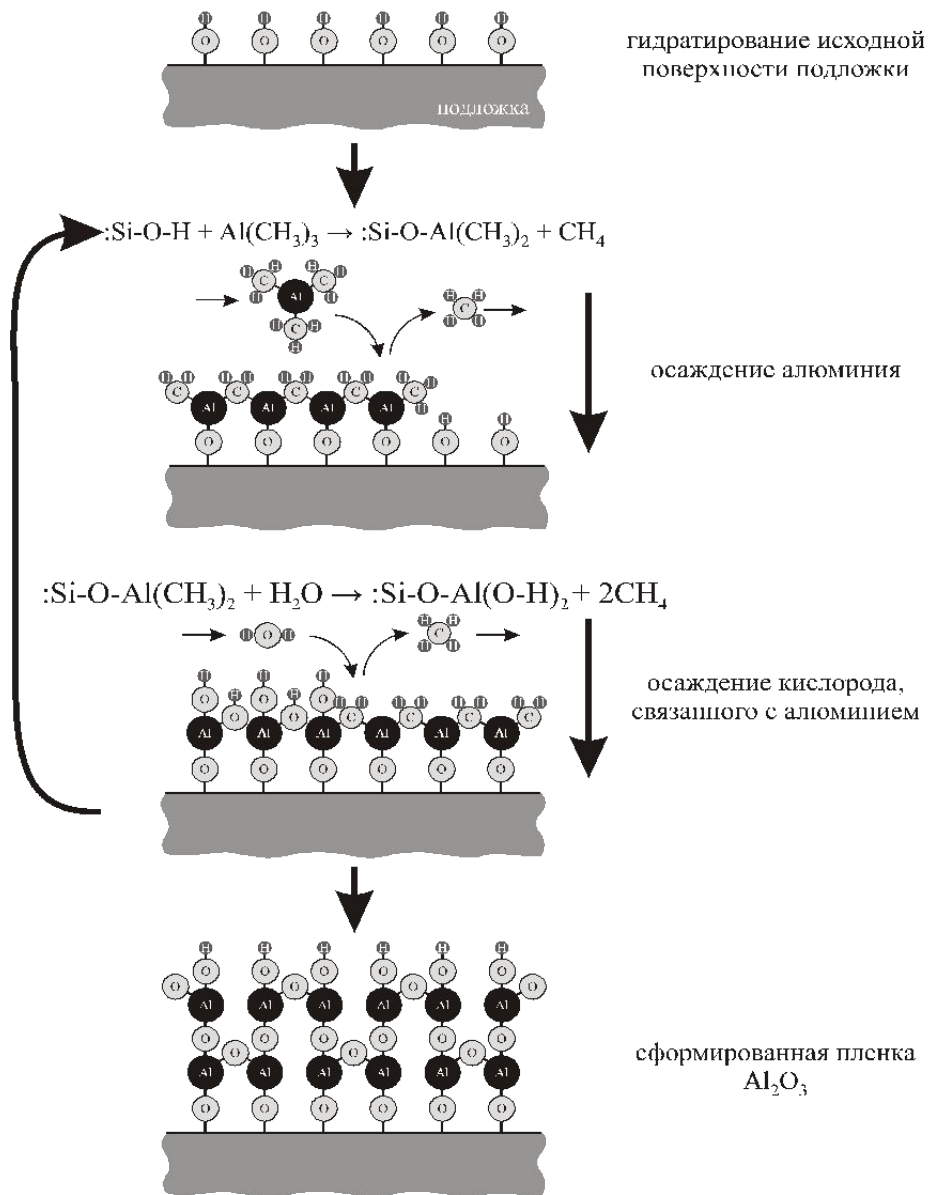
Осаждение атомарных слоев

Исходные материалы

- halides (a)
- alkoxides (b)
- β -diketonate complexes (c)
- organometallics (d) & (e)
- amido complexes (f)



Формирование пленки Al_2O_3 осаждением атомарных слоев



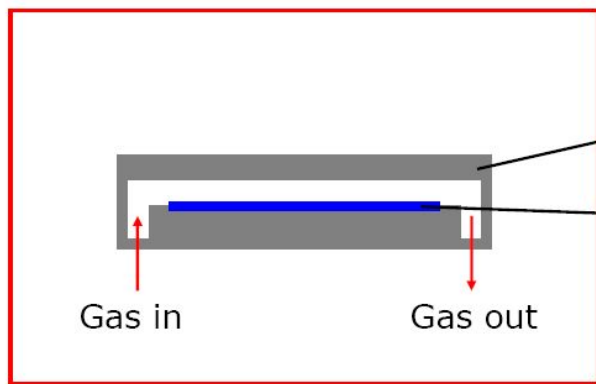
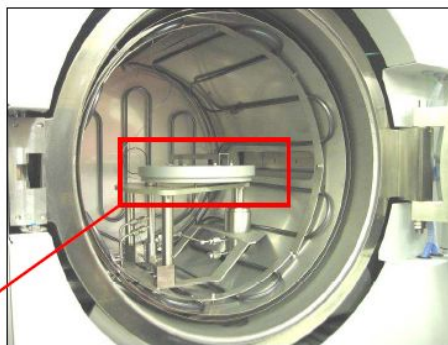
Осаждения атомарных слоев Оборудование



ALD Process

Process features:

- Pressure 0.1-5 mbar
- Temperature 60-500°C
- Gas flow 0.3-1.0 SLM



Reaction chamber

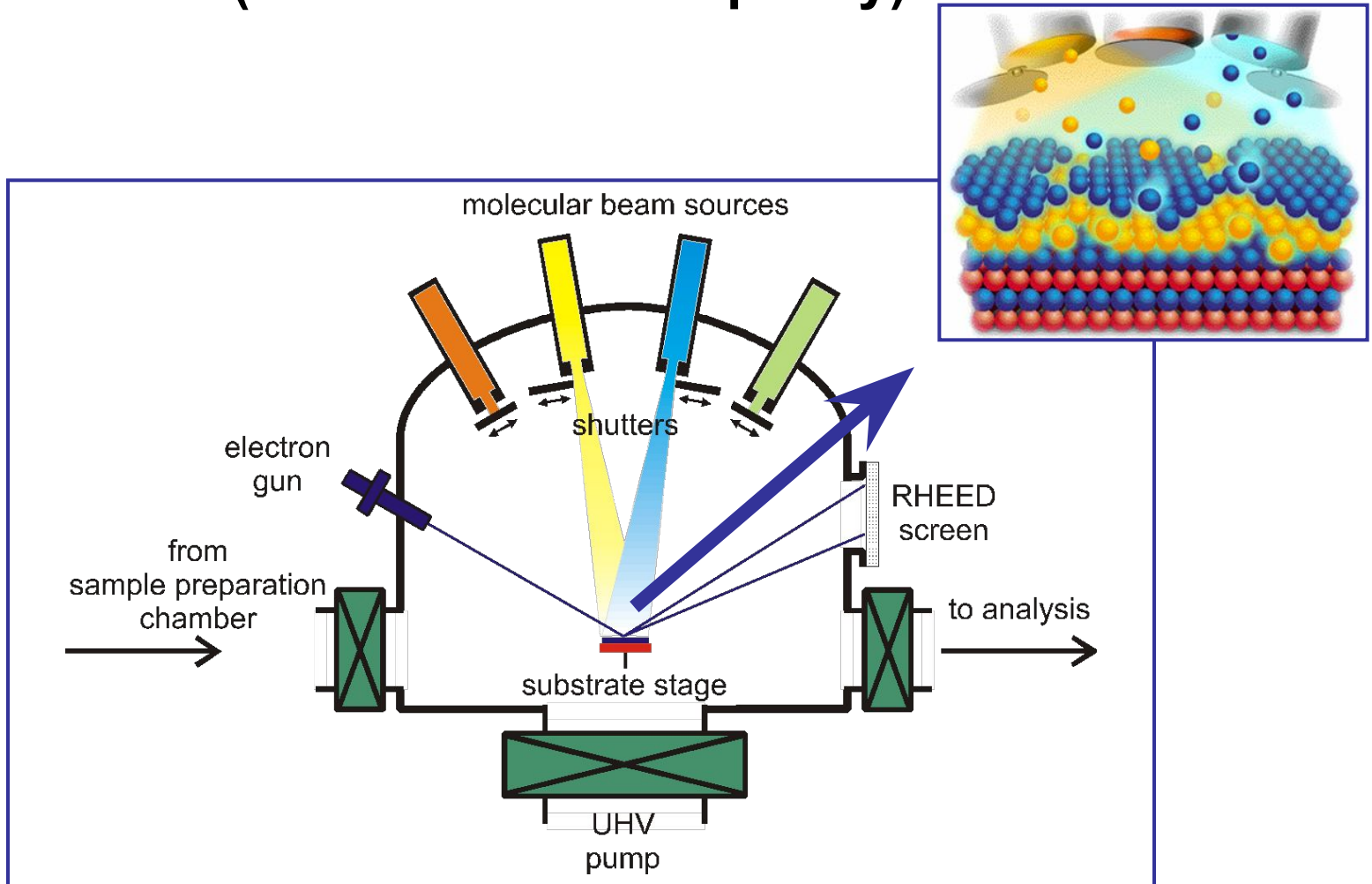
Substrate

Gas in

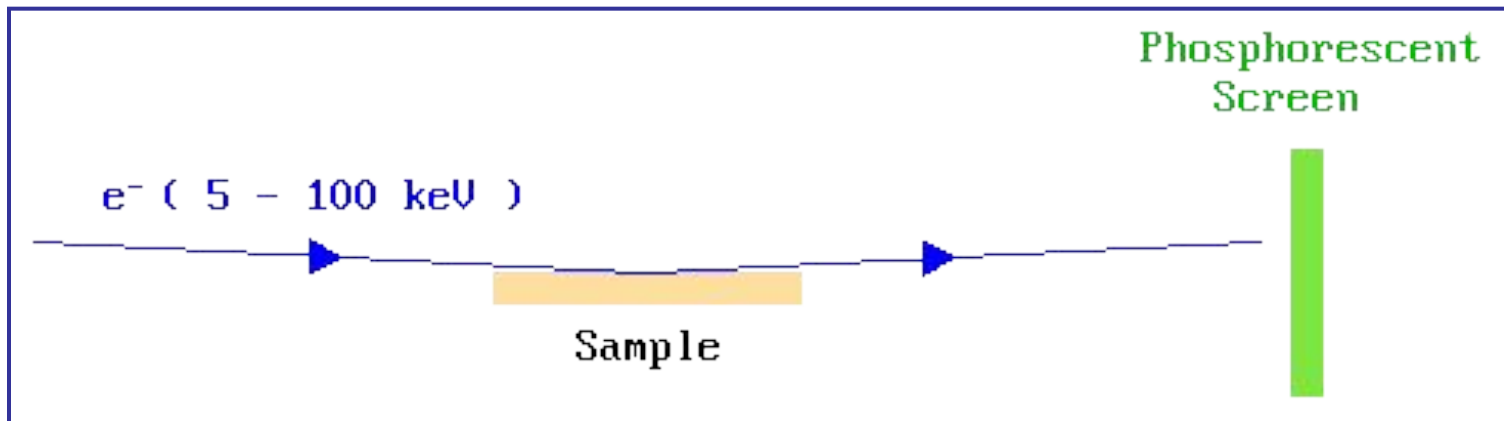
Gas out



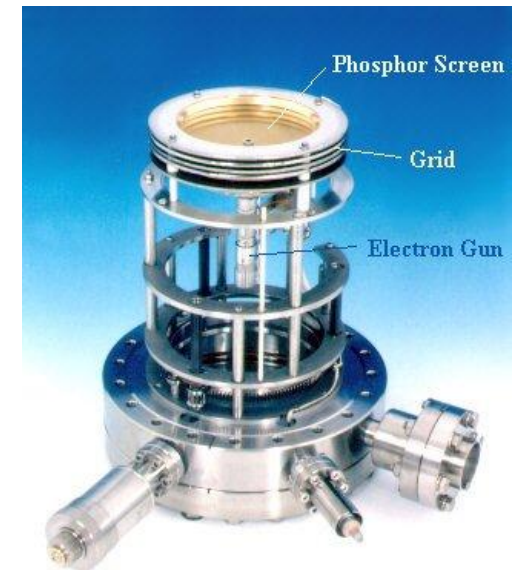
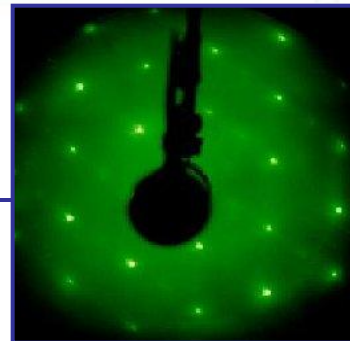
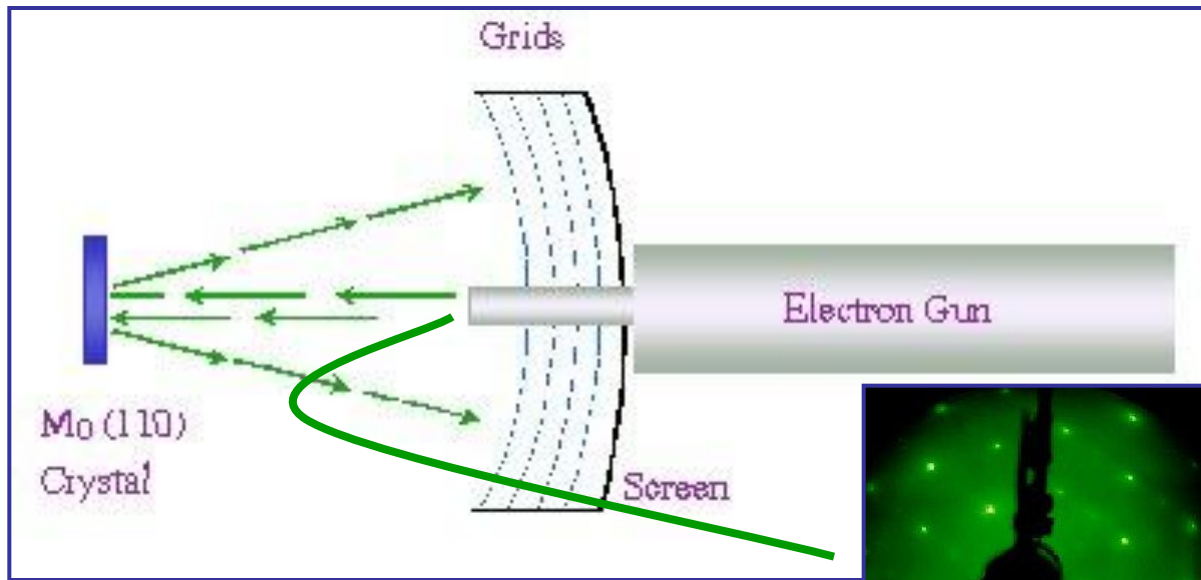
2.1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия (molecular beam epitaxy)*



Reflection High Energy Electron Diffraction

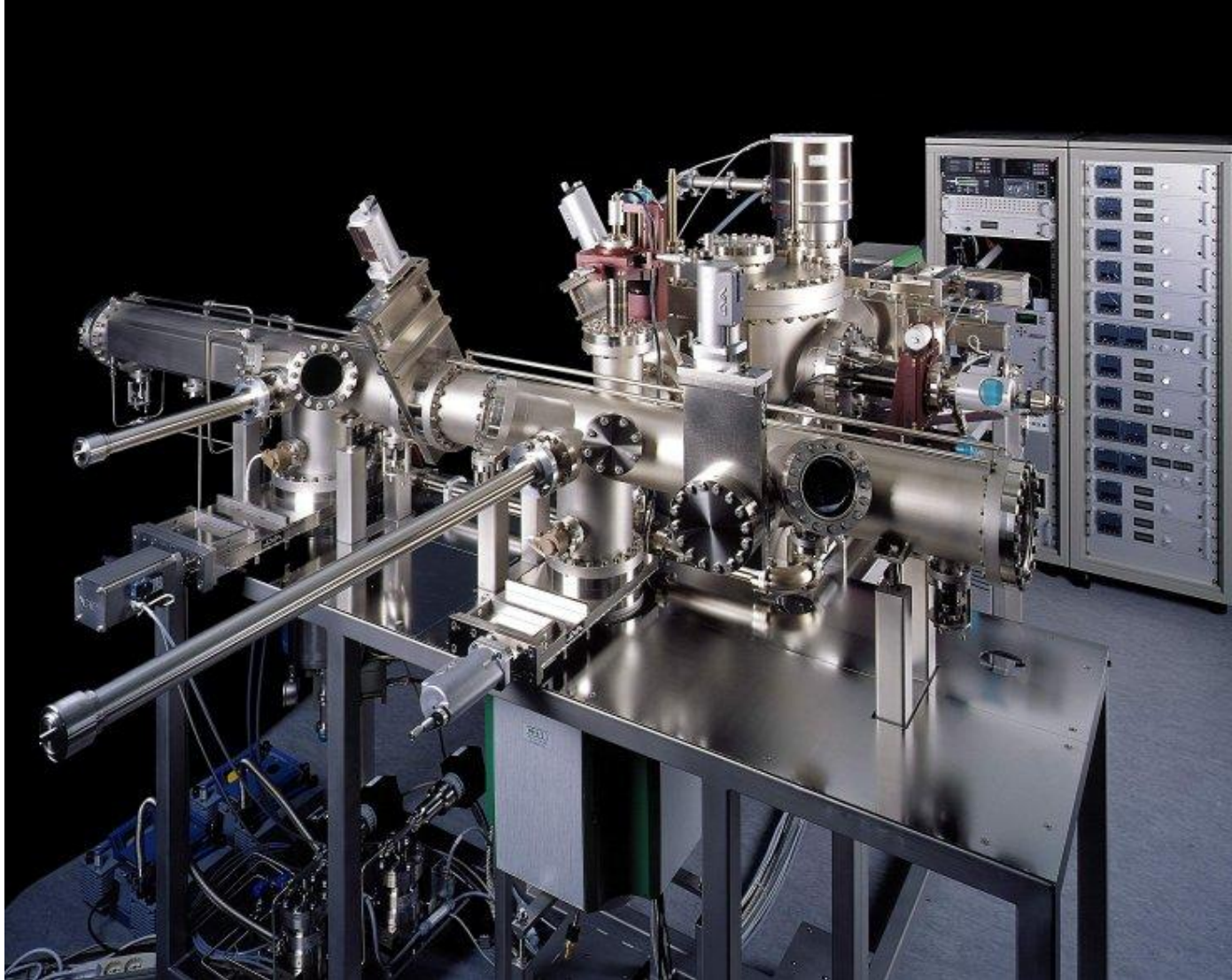


Low Energy Electron Diffraction



Molecular Beam Epitaxy Machine

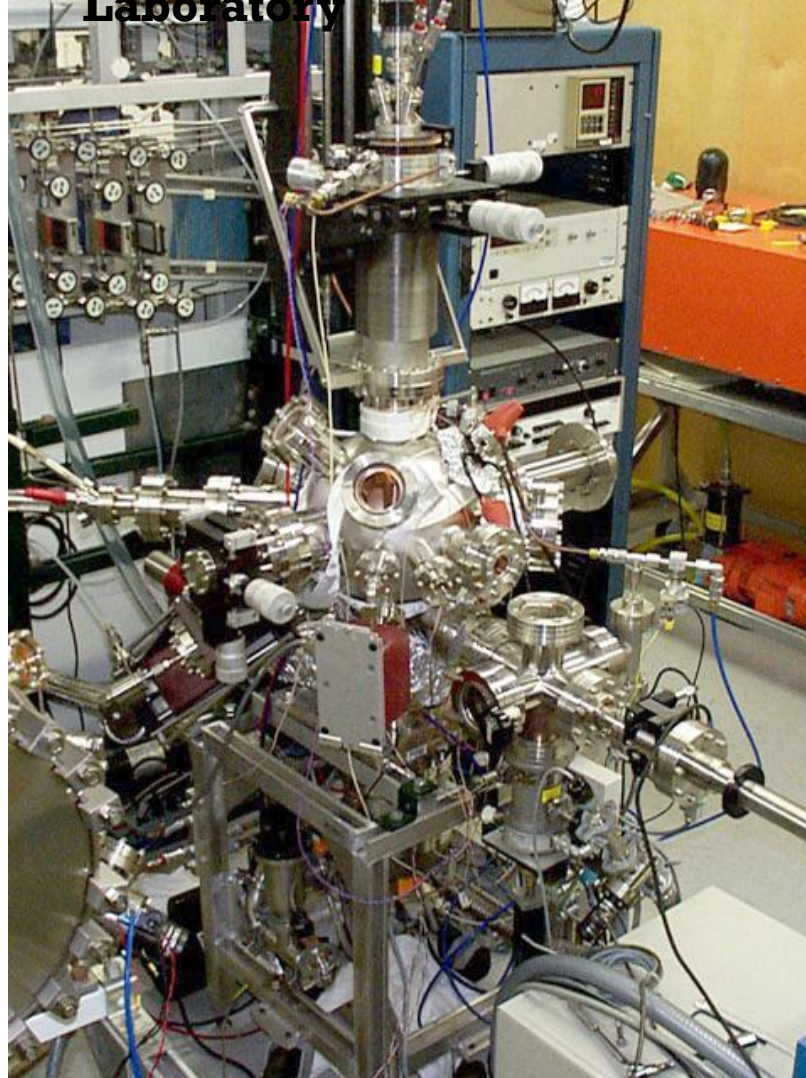
SP^ECS[®]



<http://www.specs.de/products/MBE/MBE-system/mbe-system2.htm>

Molecular Beam Epitaxy Machine

Oak Ridge National
Laboratory



www.ornl.gov/sci/cmsd/main/Programs/ALG/SMBE.htm

Molecular Beam Epitaxy Machine

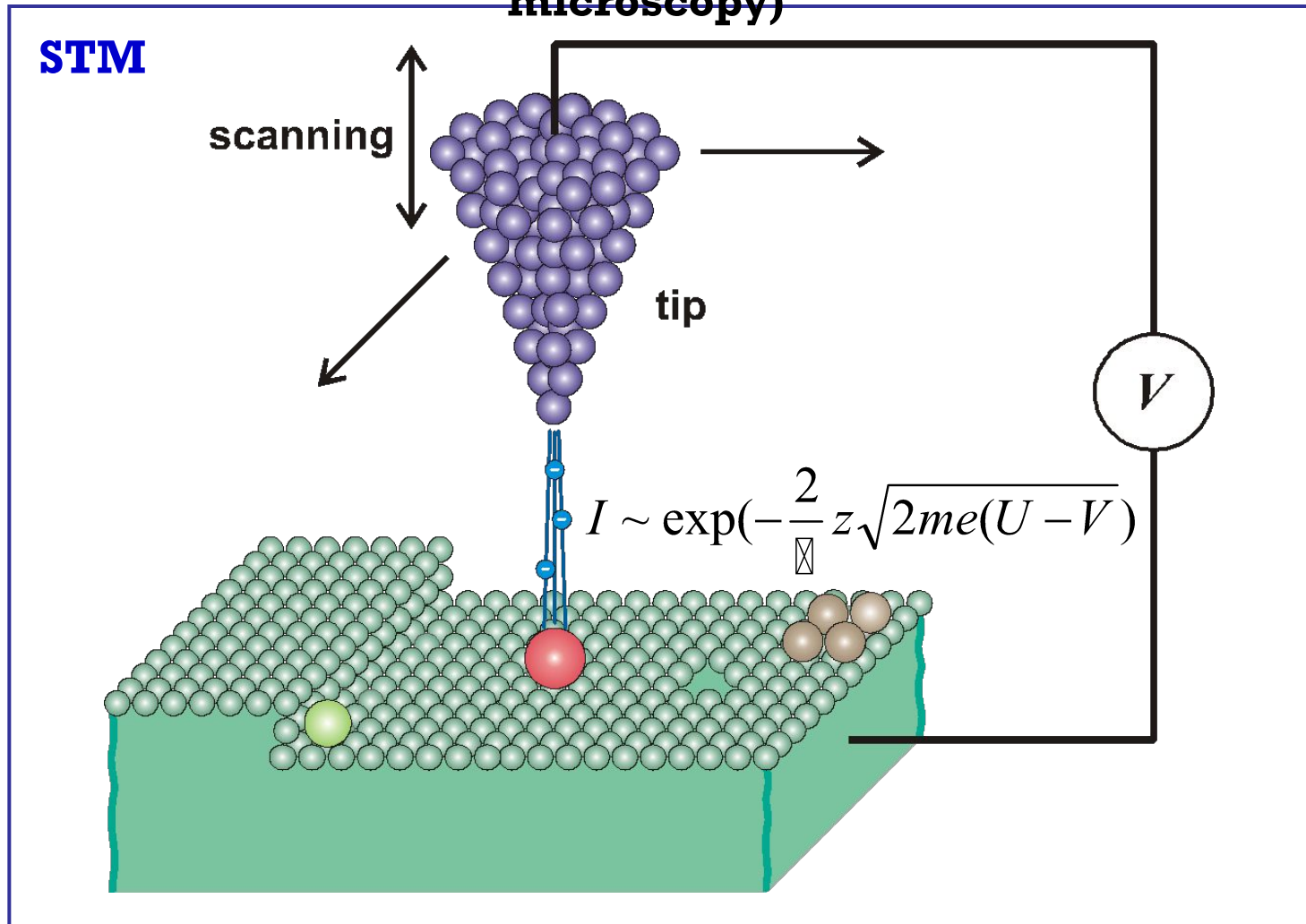
Commercial Veeco® MBE

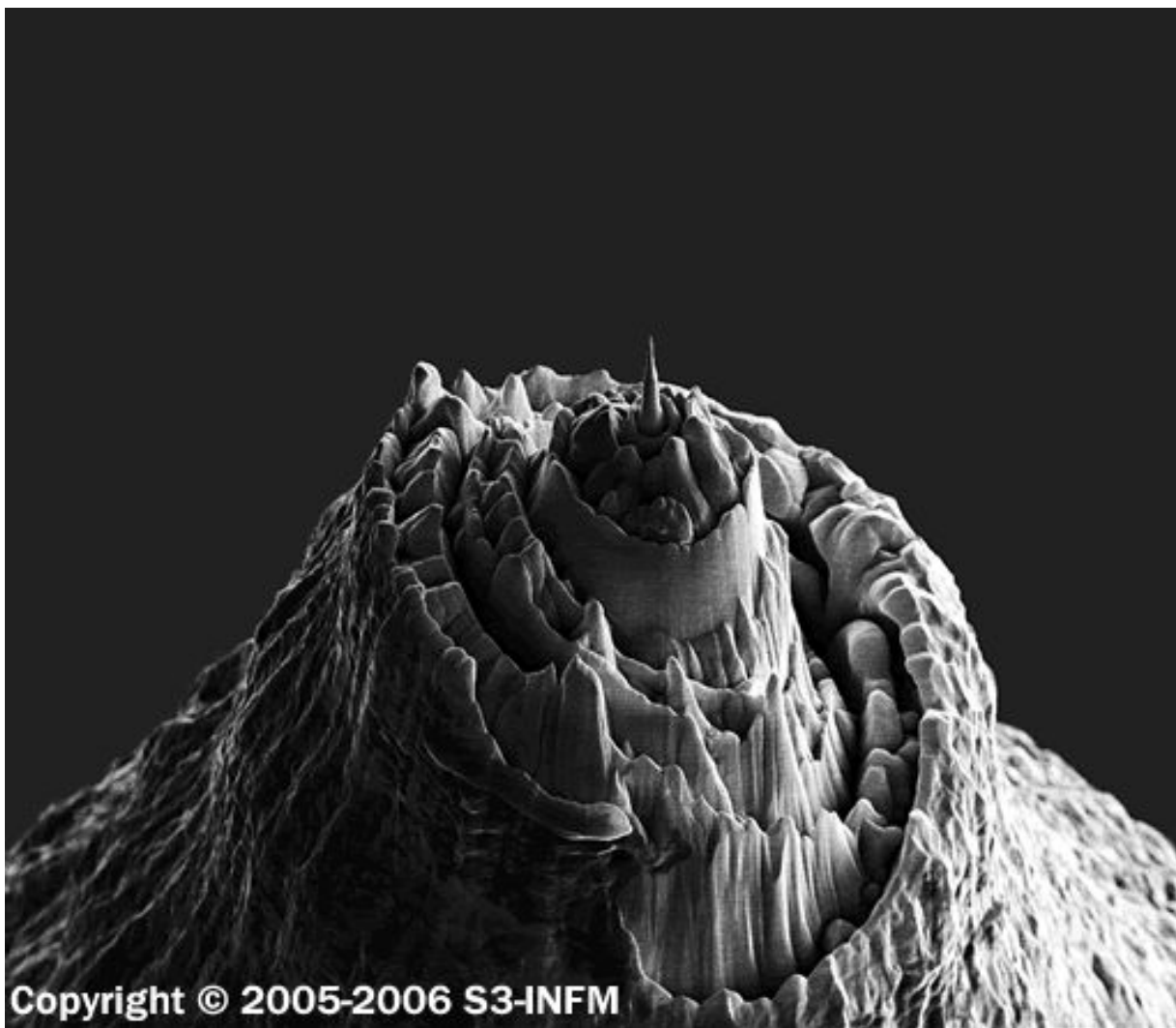


2.2. Методы, использующие сканирующие зонды

2.2.1. Физические основы

Сканирующая туннельная микроскопия (scanning tunneling microscopy)

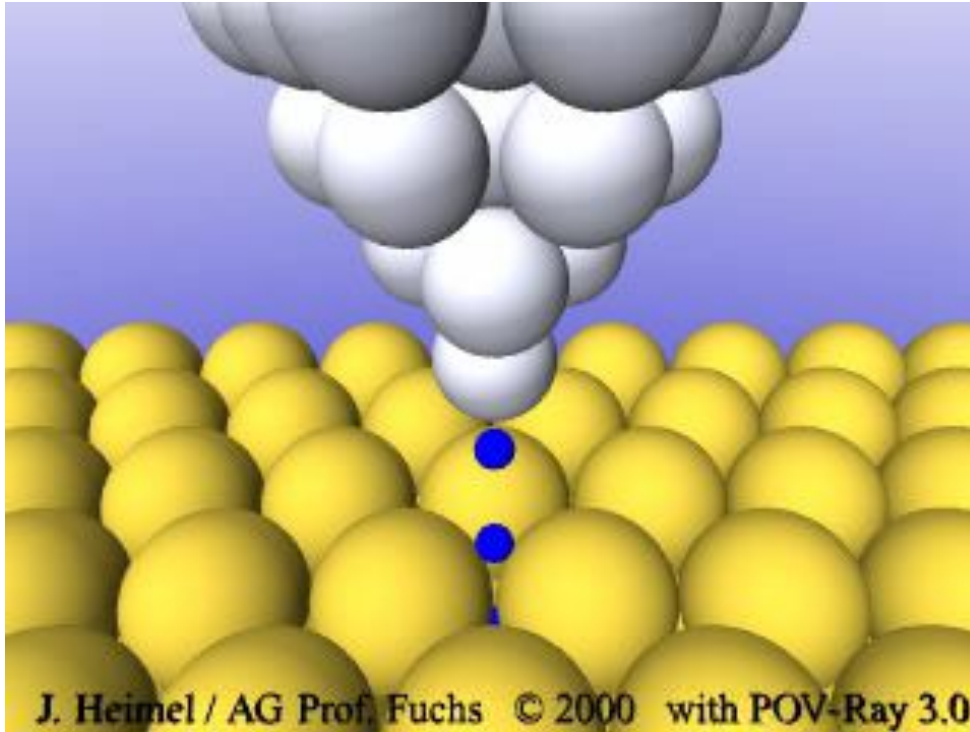




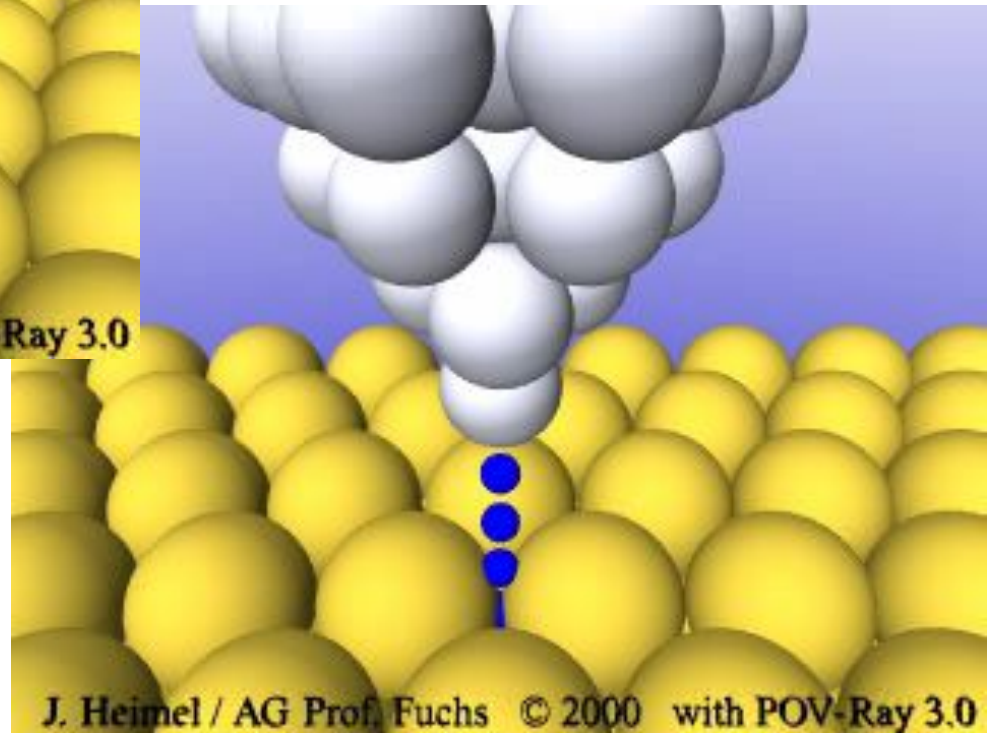
**Острие вольфрамового зонда
сканирующего туннельного микроскопа**

Operation of Scanning Tunneling Microscope

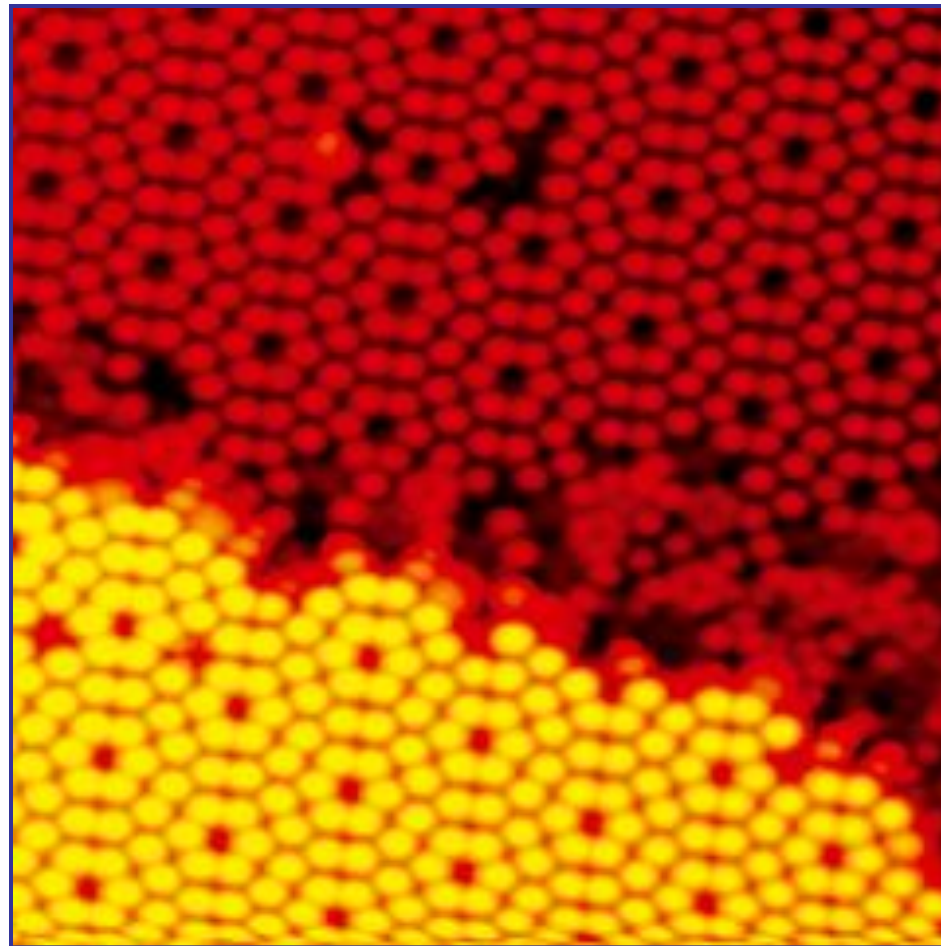
constant height mode



constant current mode



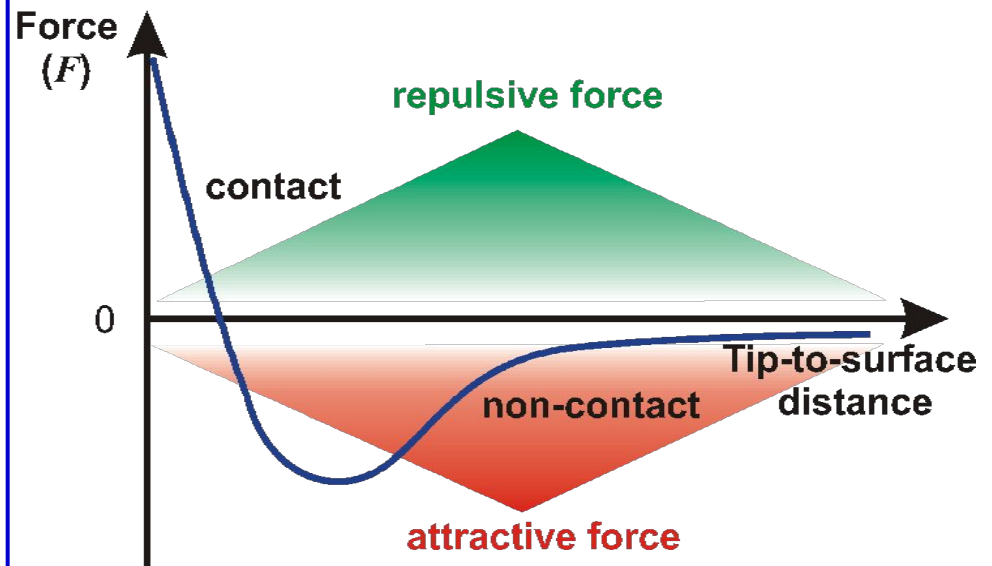
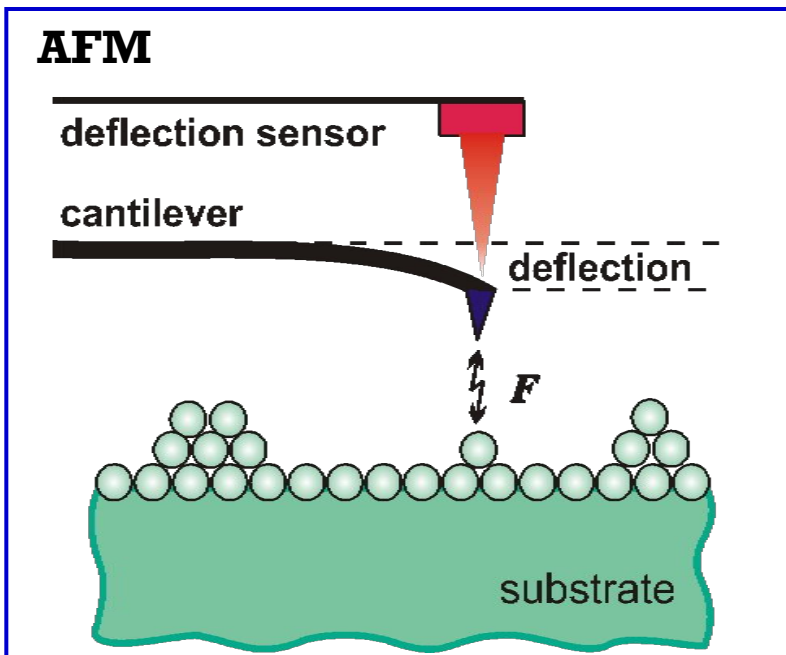
STM of Si(111)-7x7 (15nm x 15nm)



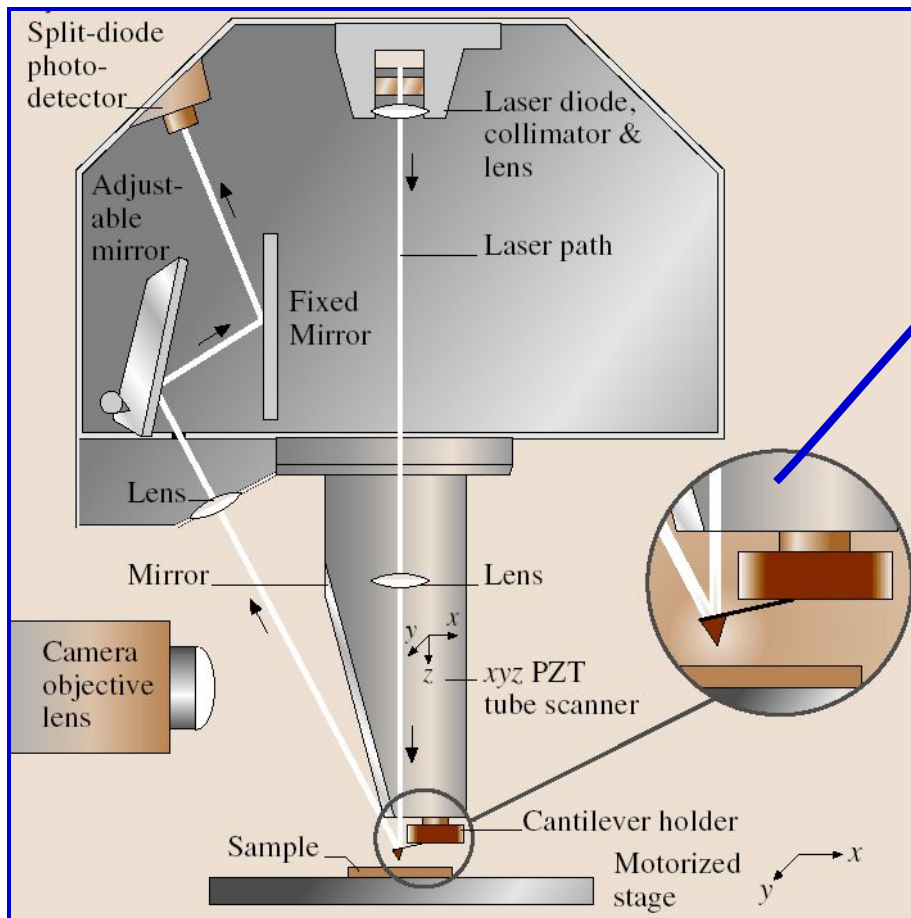
<http://www.specs.de/products/STM-150/STM-Aarhus.htm>

Three atomic layers are visible at the step edge

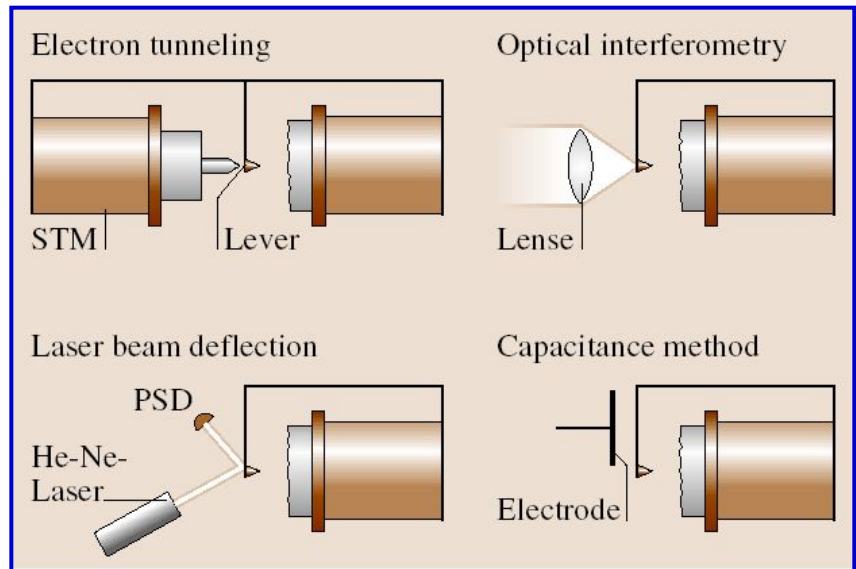
Атомная силовая микроскопия (atomic force microscopy)



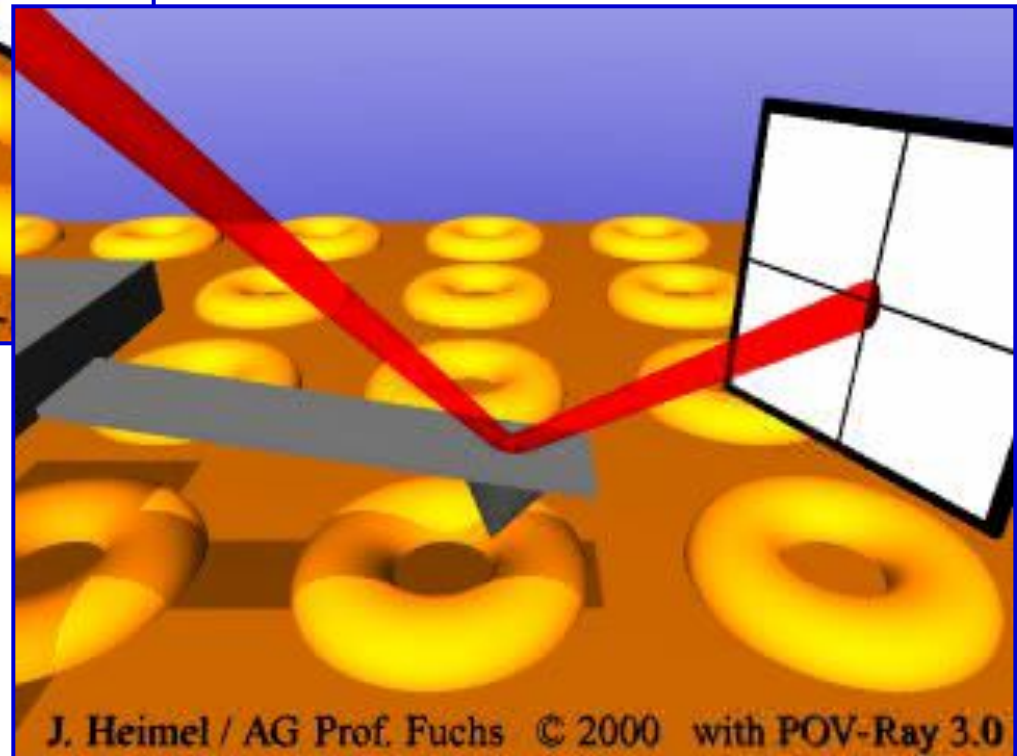
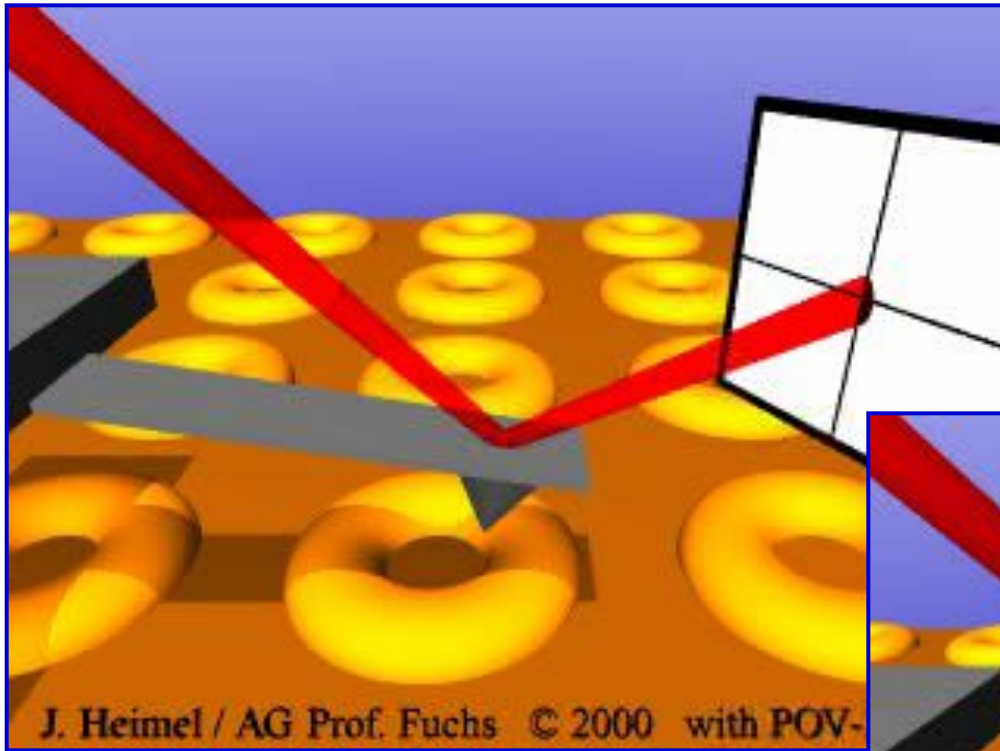
Атомный силовой микроскоп (atomic force microscope)



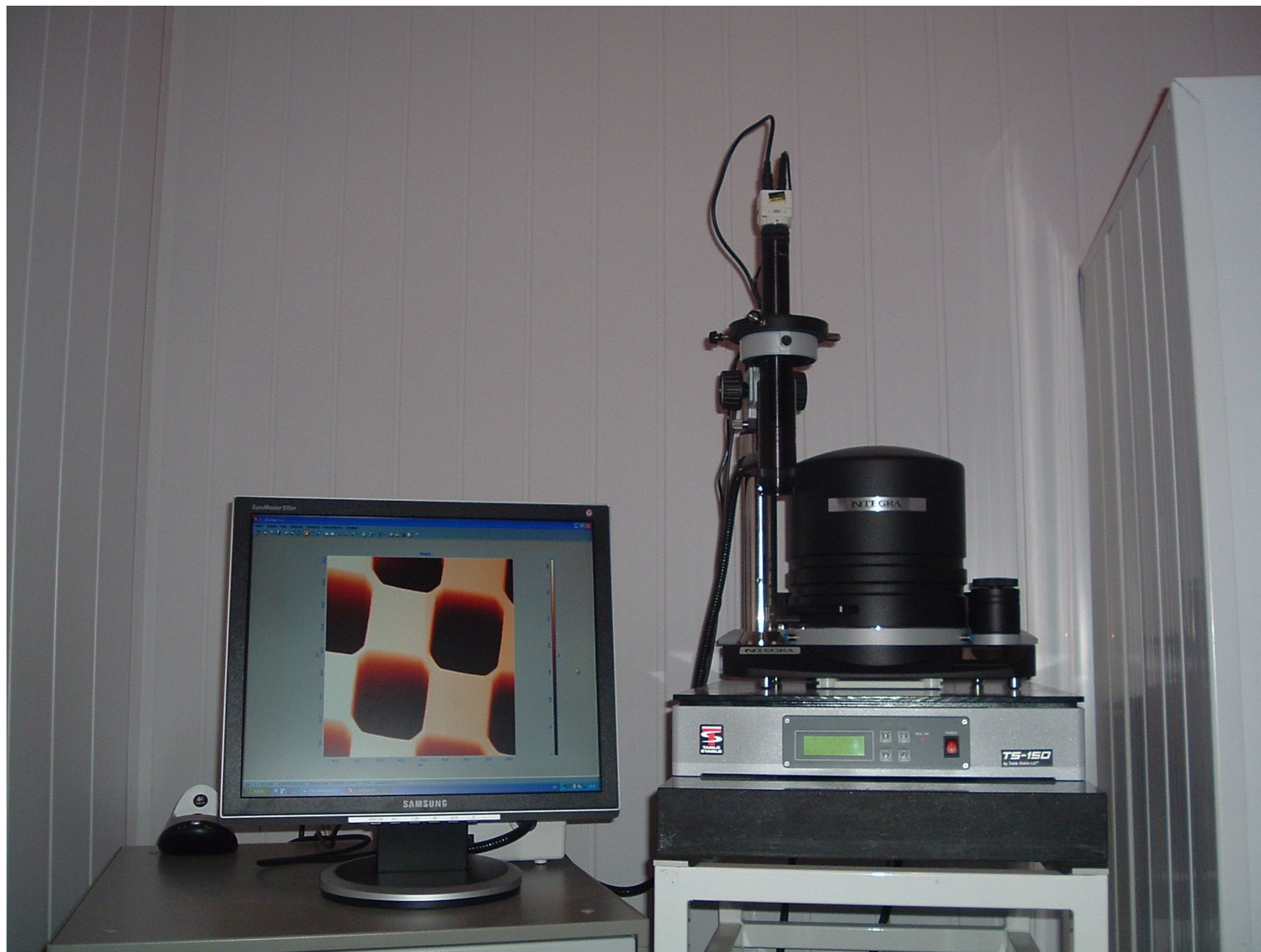
detection systems



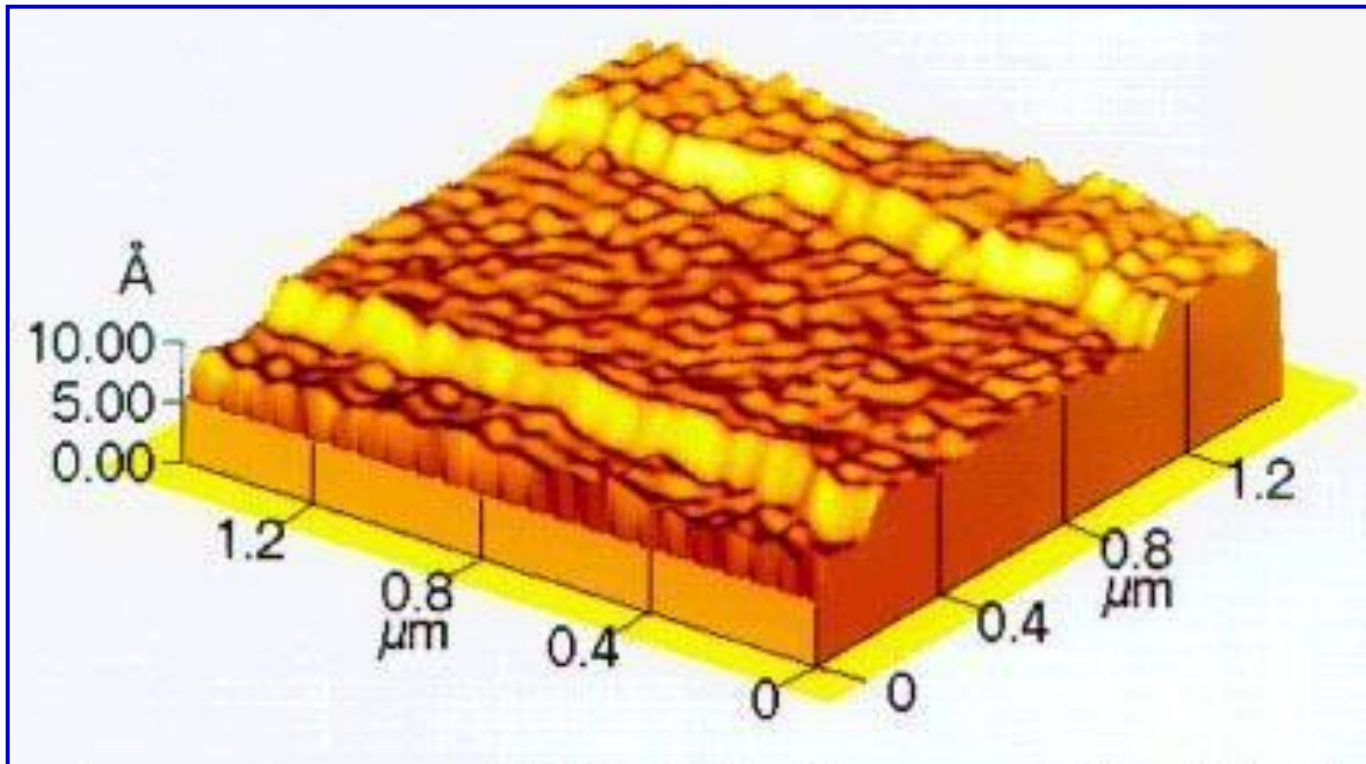
Operation of Atomic Force Microscope



Атомный силовой микроскоп NTEGRA



Atomic Steps on Si(111) Imaged with Atomic Force Microscope (intermittent contact mode)



www.mel.nist.gov/div821/webdocs-13/step.htm

Gerd Binnig (1947) and Heinrich Rohrer (1933)

IBM Zurich Research Laboratory
Rüschlikon, Switzerland



The Nobel Prize in Physics, 1986

“for their design of the scanning tunneling microscope”

G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Helv. Phys. Acta* **55**(6), 726-735 (1982);

G. Binnig, C. Gerber, H. Rohrer, E. Weibel, Tunneling through controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* **40**(2), 178-180 (1982);

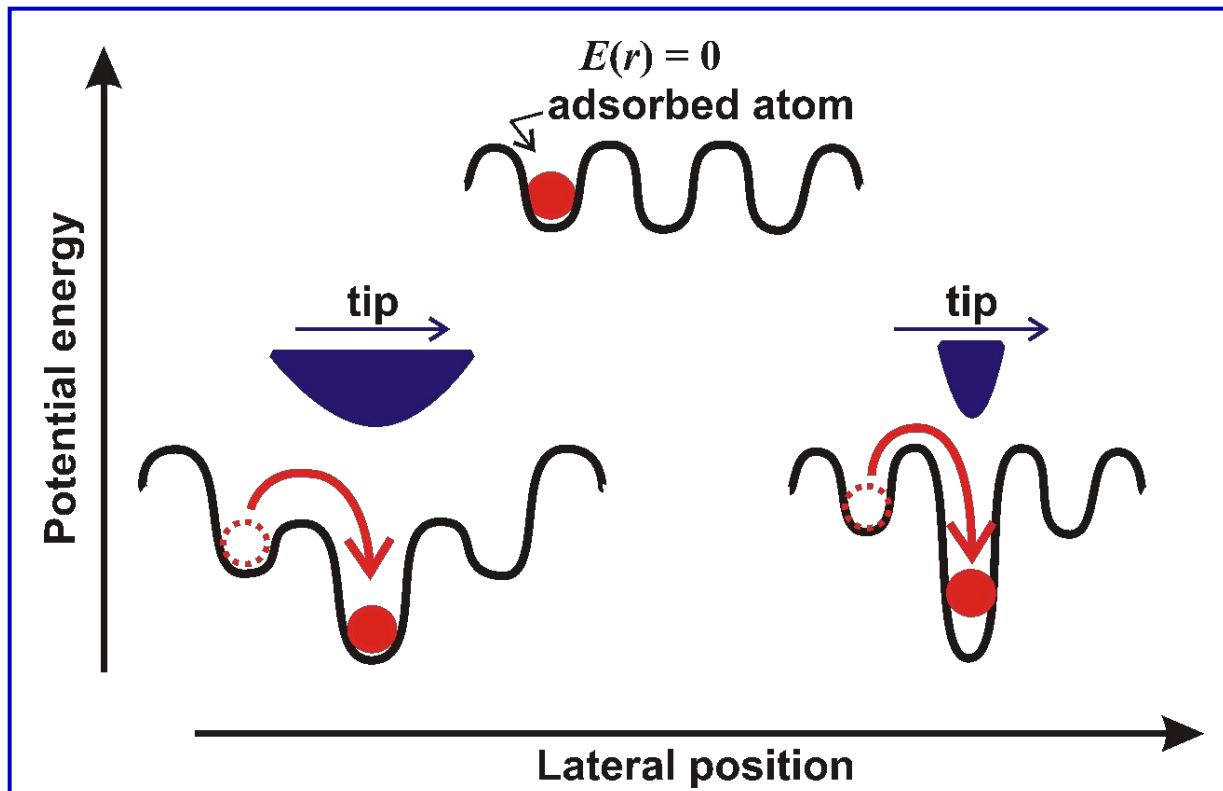
G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49**(1), 57-61 (1982).

2.2.2. Атомная инженерия (atomic engineering)

Параллельные процессы

полевая диффузия

скольжение

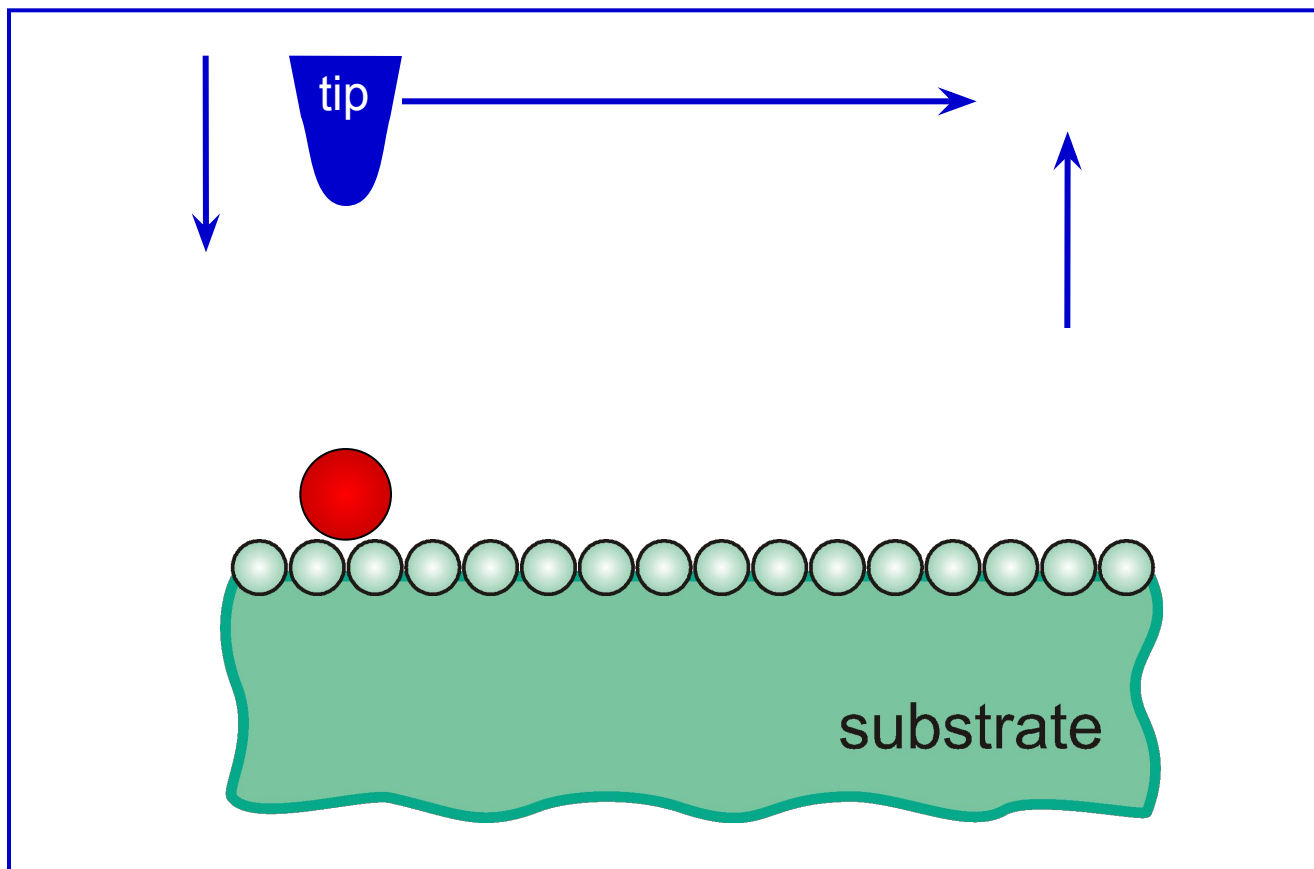


$$p = \mu + \vec{\alpha}E(r)$$

$$U(r) = -\mu \cdot E(r) - \frac{1}{2} \vec{\alpha}(r) E(r) \cdot E(r)$$

Параллельные процессы

СКОЛЬЖЕНИЕ



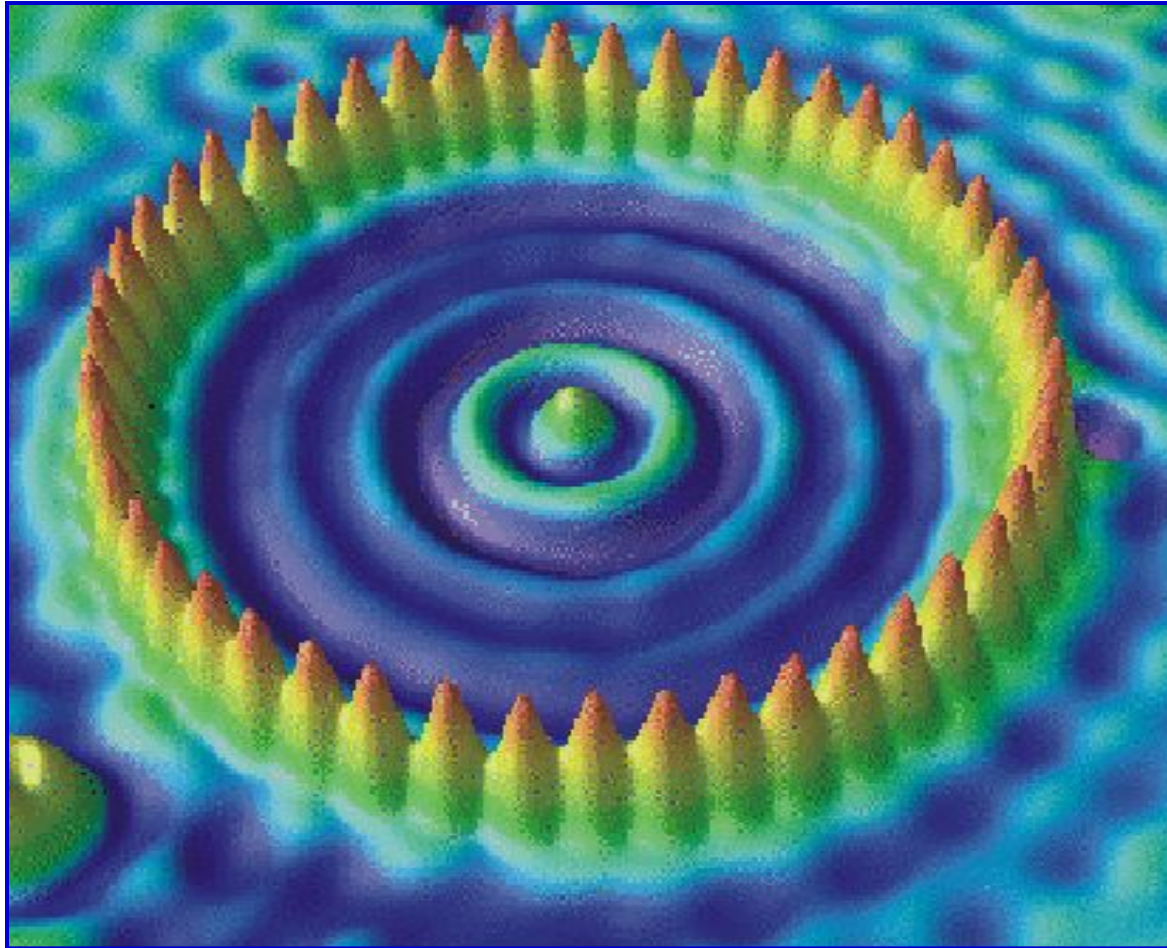
Перпендикулярные процессы

контактный перенос

полевое испарение

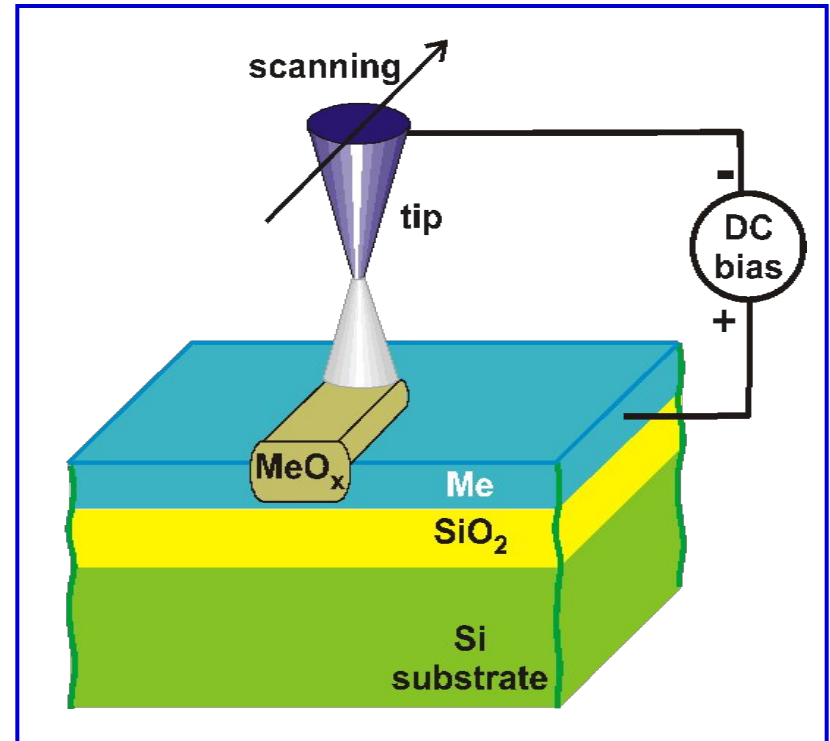
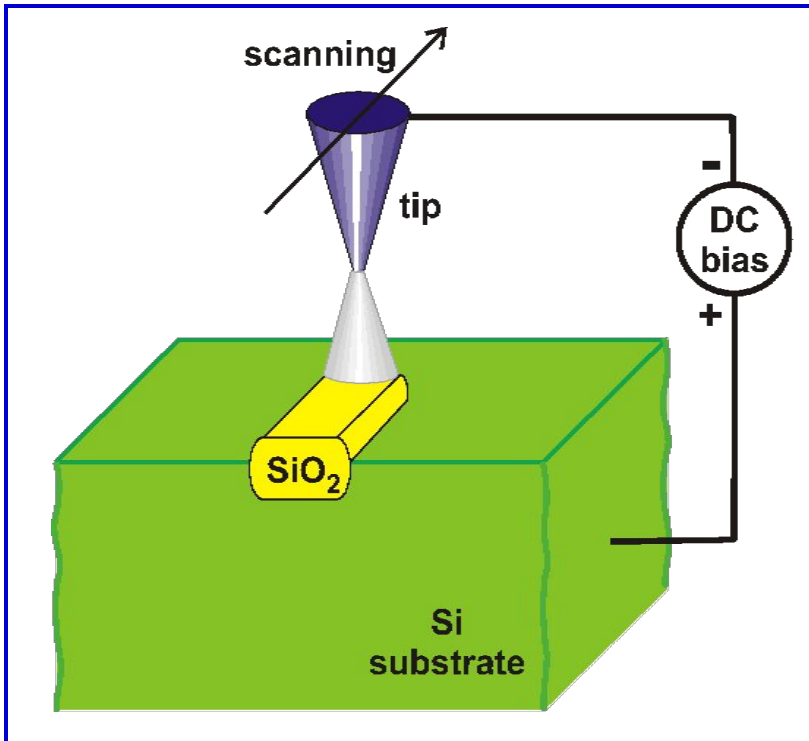
электромиграция

**artificial circular corral
constructed of 48 Fe atoms on Cu(111)**

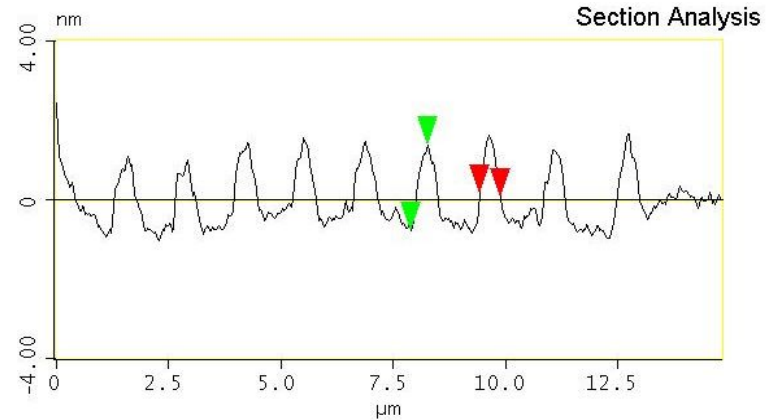
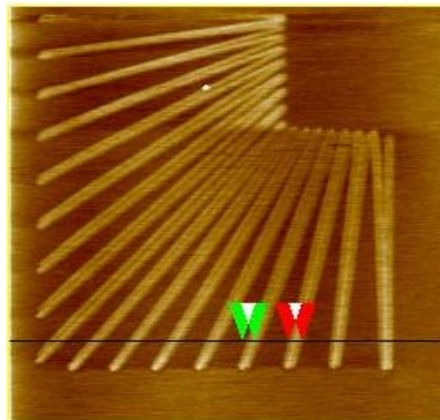


<http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html>

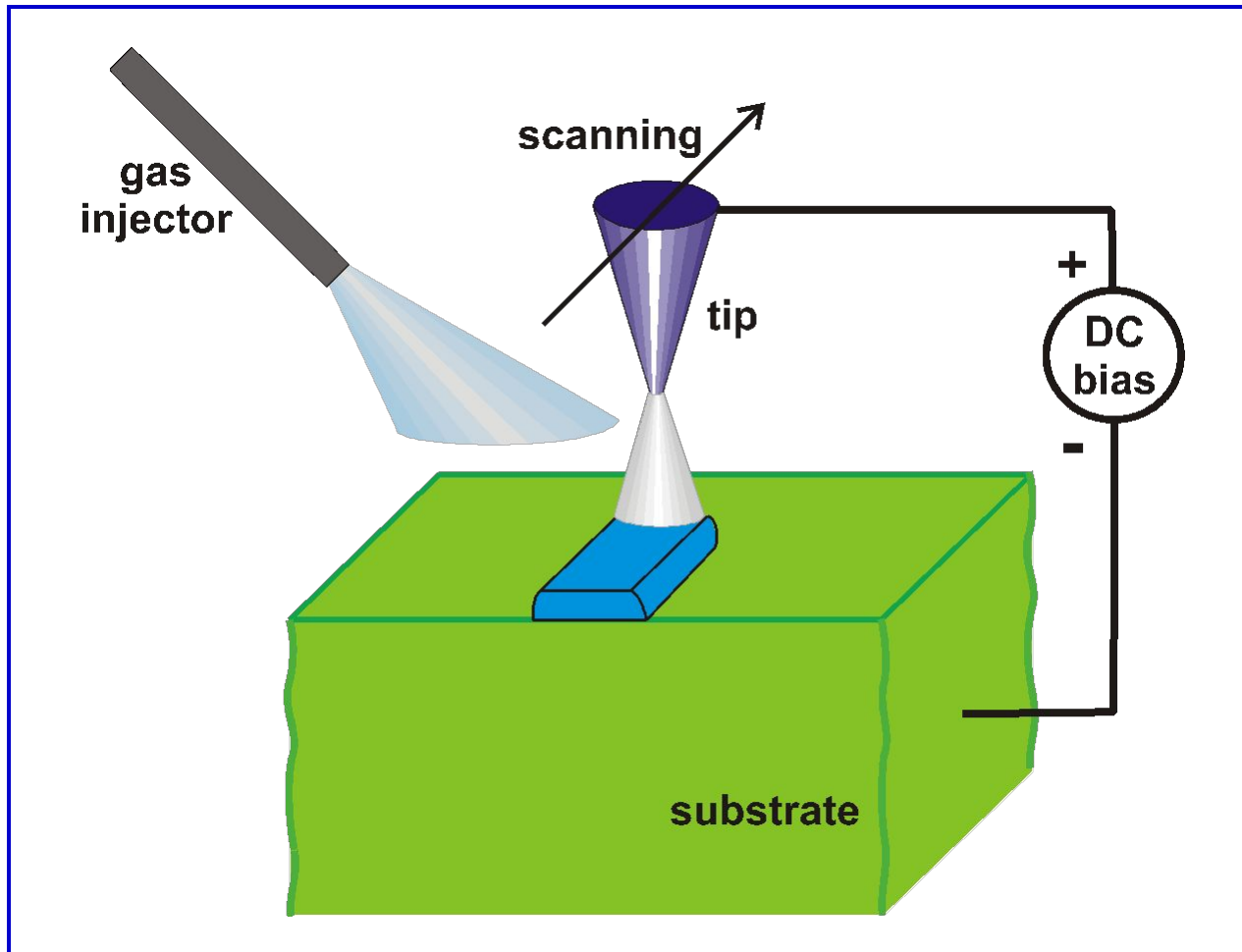
2.2.3. Локальное окисление полупроводников и металлов



SiO_2 lines on Si

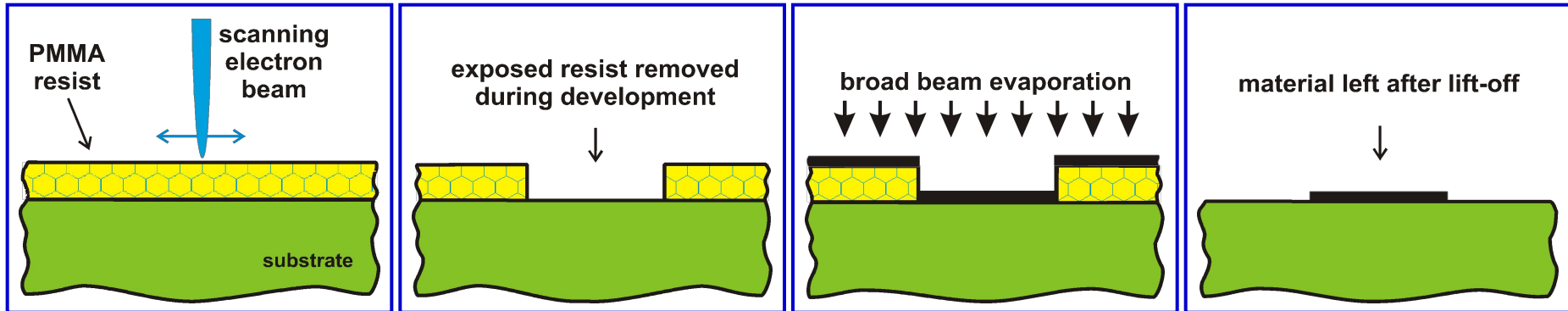


2.2.4. Локальное химическое осаждение материалов из газовой фазы



2.3. Нанолитография

2.3.1. Электронно-лучевая литография (electron-beam lithography)*



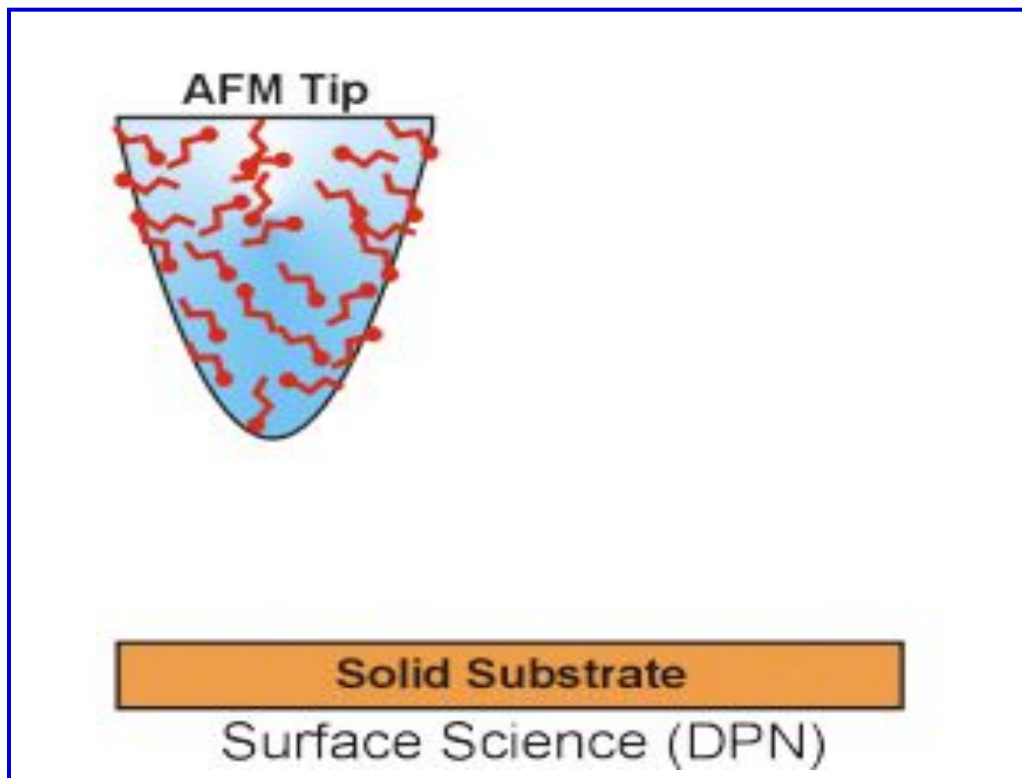
2.3.2. Профилирование резистов сканирующими

зондами*

*экспонирование
низкоэнергетическими электронами*

механическое воздействие

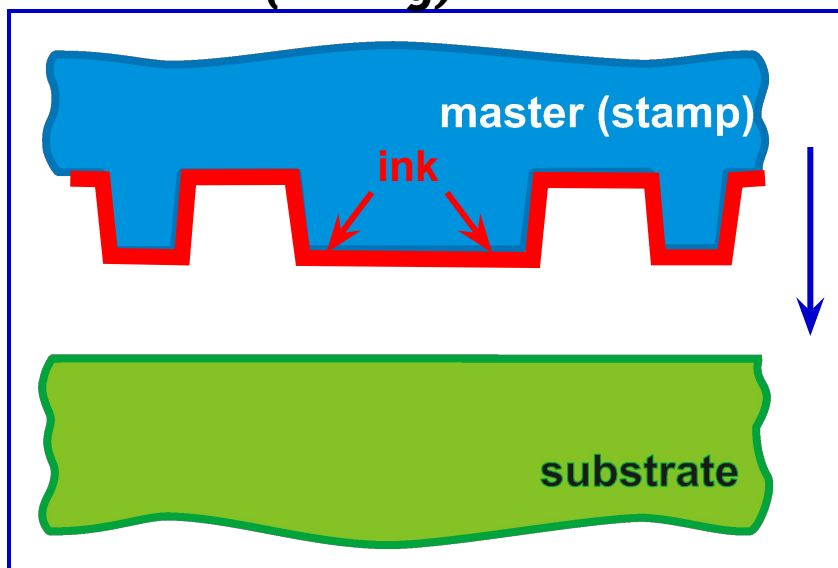
*перьевая нанолитография
(*dip-pen nanolithography*)*



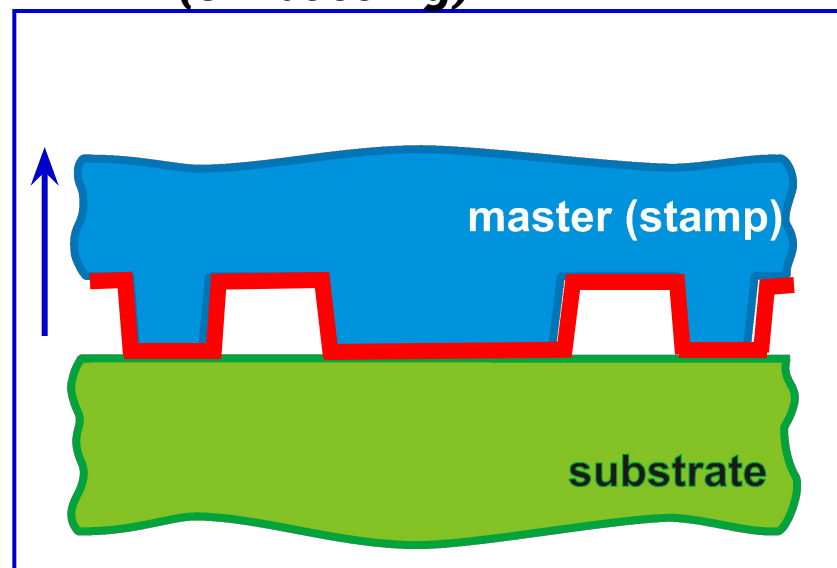
<http://www.aohan.com/020407gif/dpnmovie2.gif>

2.3.3. Нанопечать*

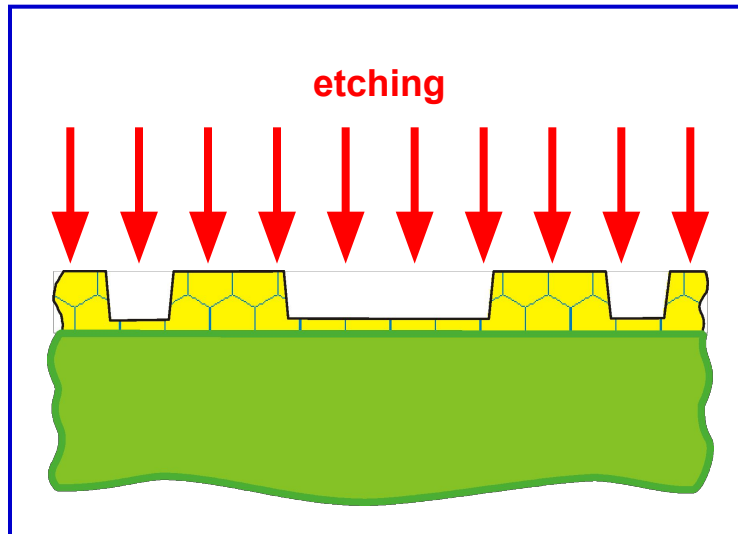
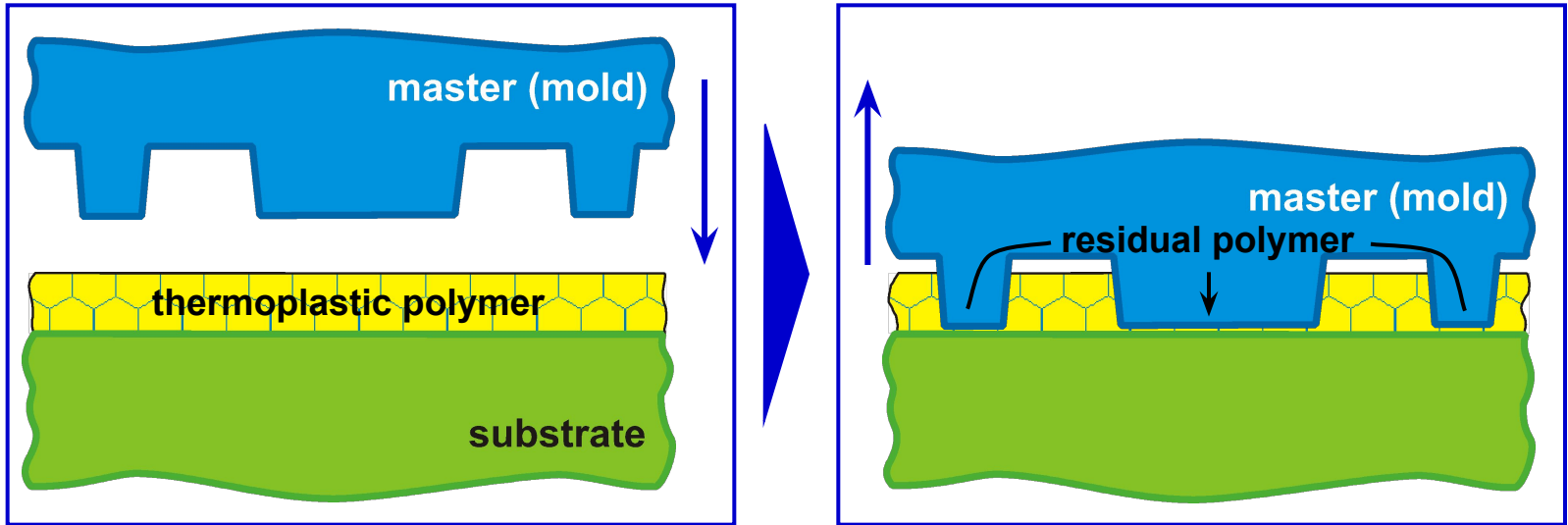
чернильная печать
(*inking*)



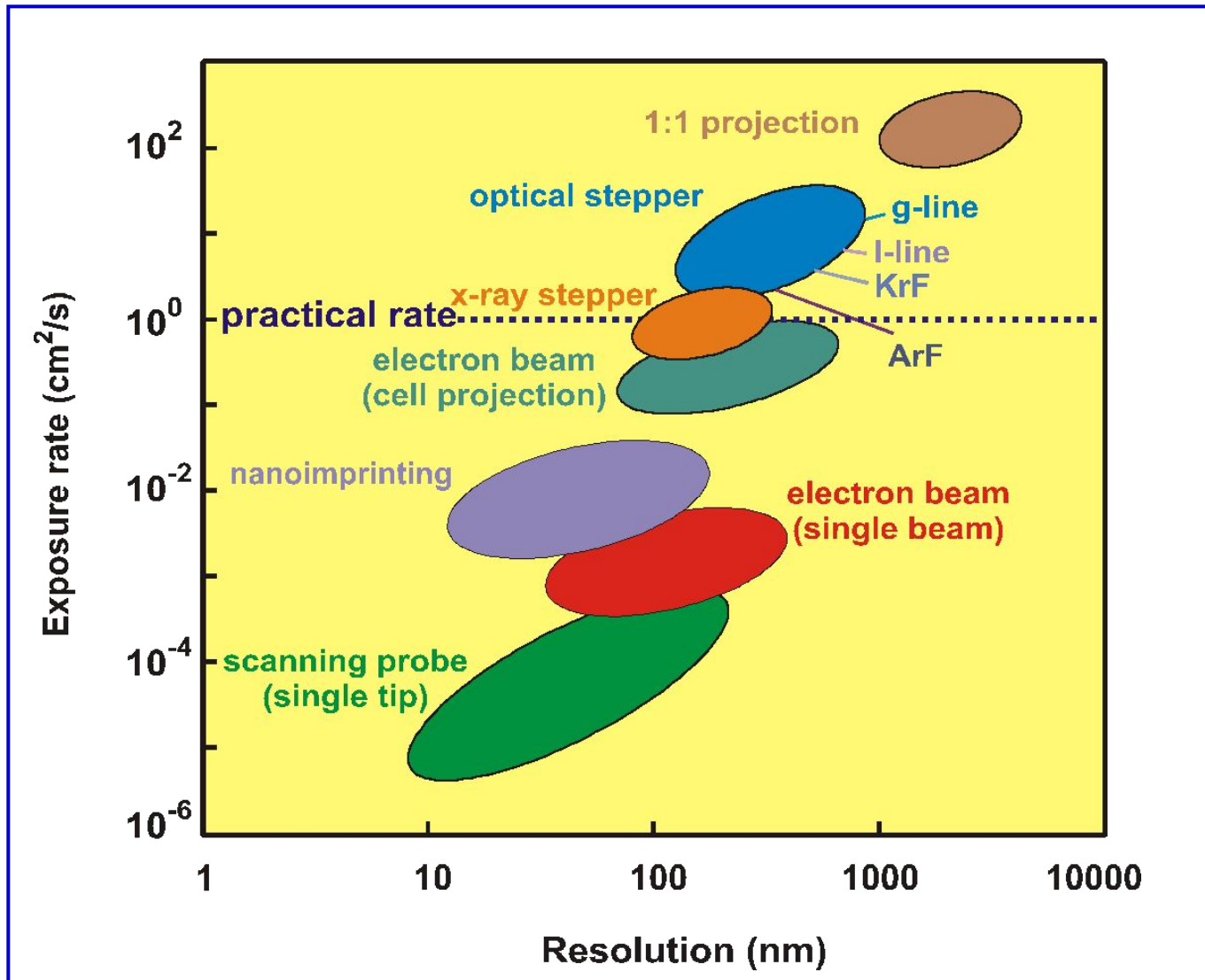
тиснение
(*embossing*)



**миченне
(embossing)**



2.3.4. Сравнение нанолитографических методов *



2.4. Саморегулирующиеся процессы

самосборка
молекул

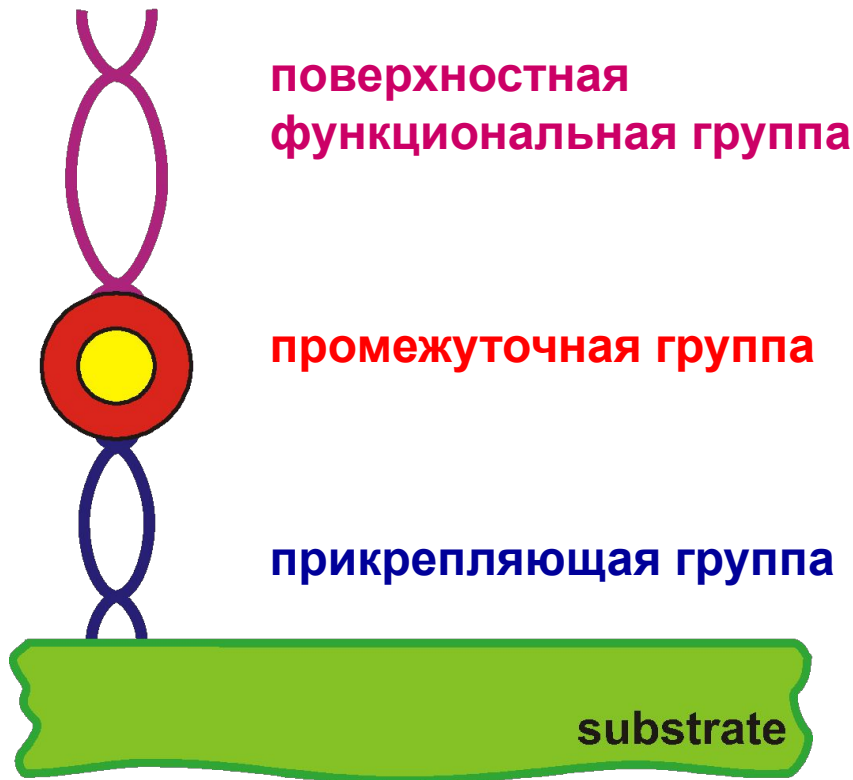
самоорганизация
атомов

2.4.1. Самосборка (self-assembling) молекул

Самосборка (самоупорядочение) молекул – процесс адсорбции и специфического расположения молекул на твердой поверхности.

Движущая сила – хемосорбция, которая в особенности проявляется в высокоэнергетических реакциях между адсорбентом и адсорбирующей поверхностью.

Молекулярные блоки для самосборки

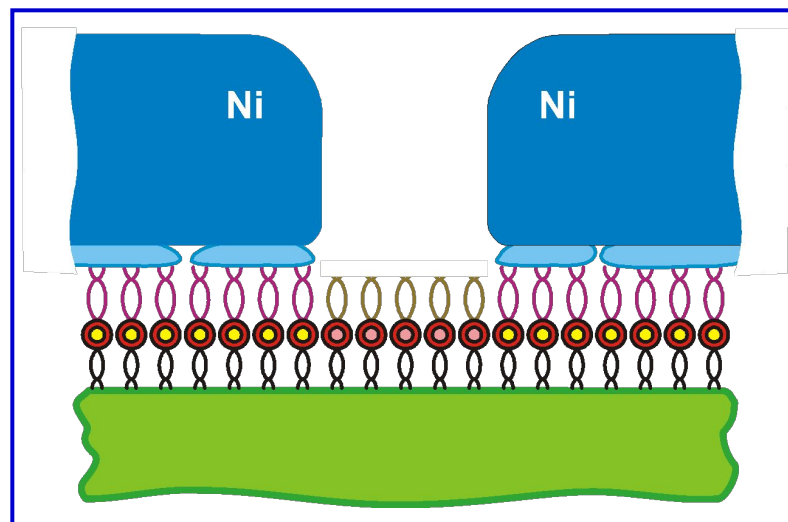
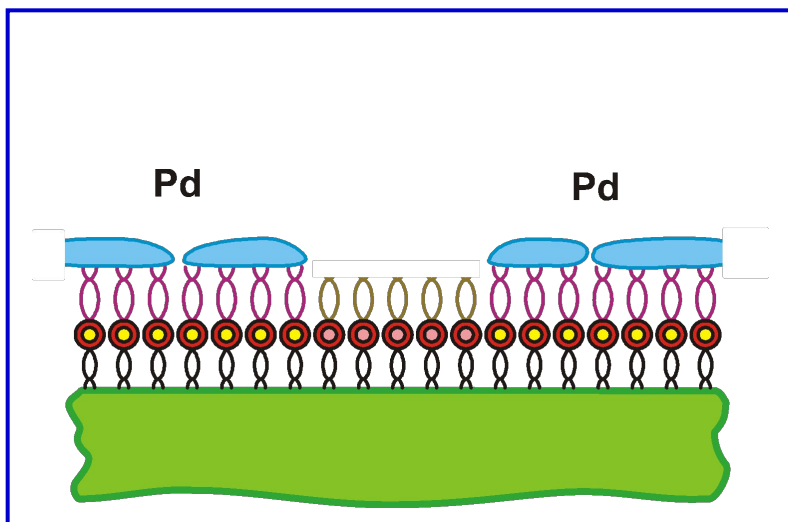
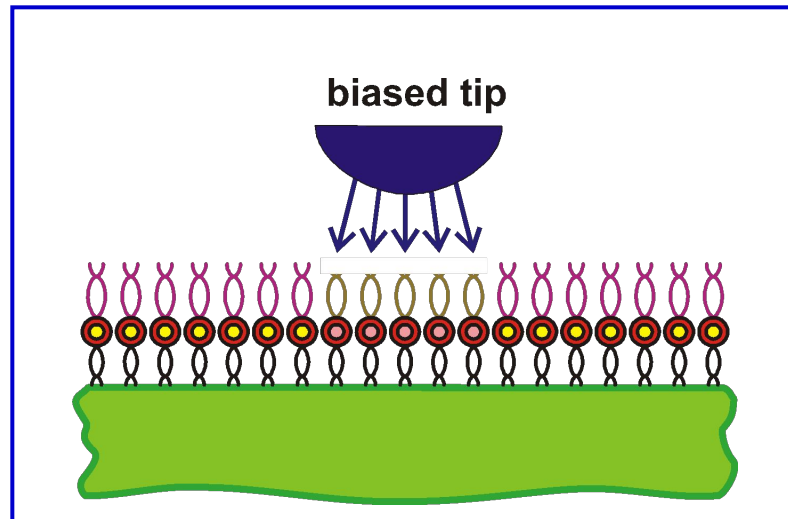
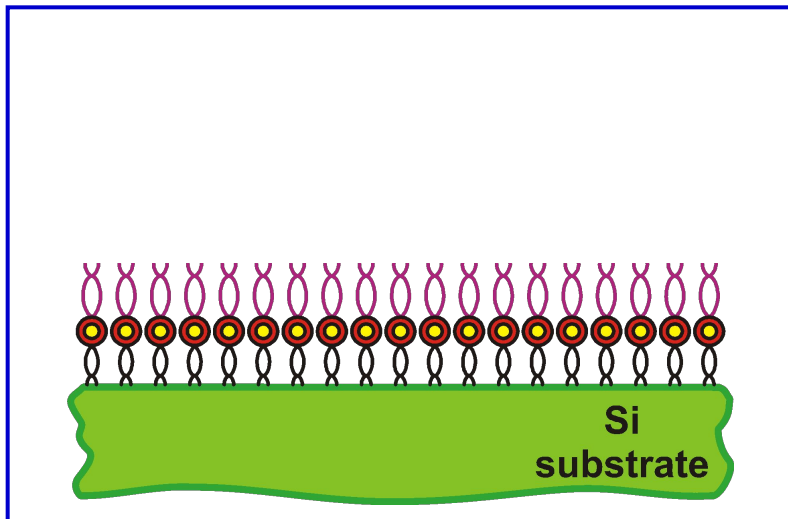


аминовые группы (NH_2)
галогены (Cl , I , ...)
алкильные группы (CH_3 , C_2H_5 , ...)

CH_2 -группы
фенильные группы (C_6H_5)

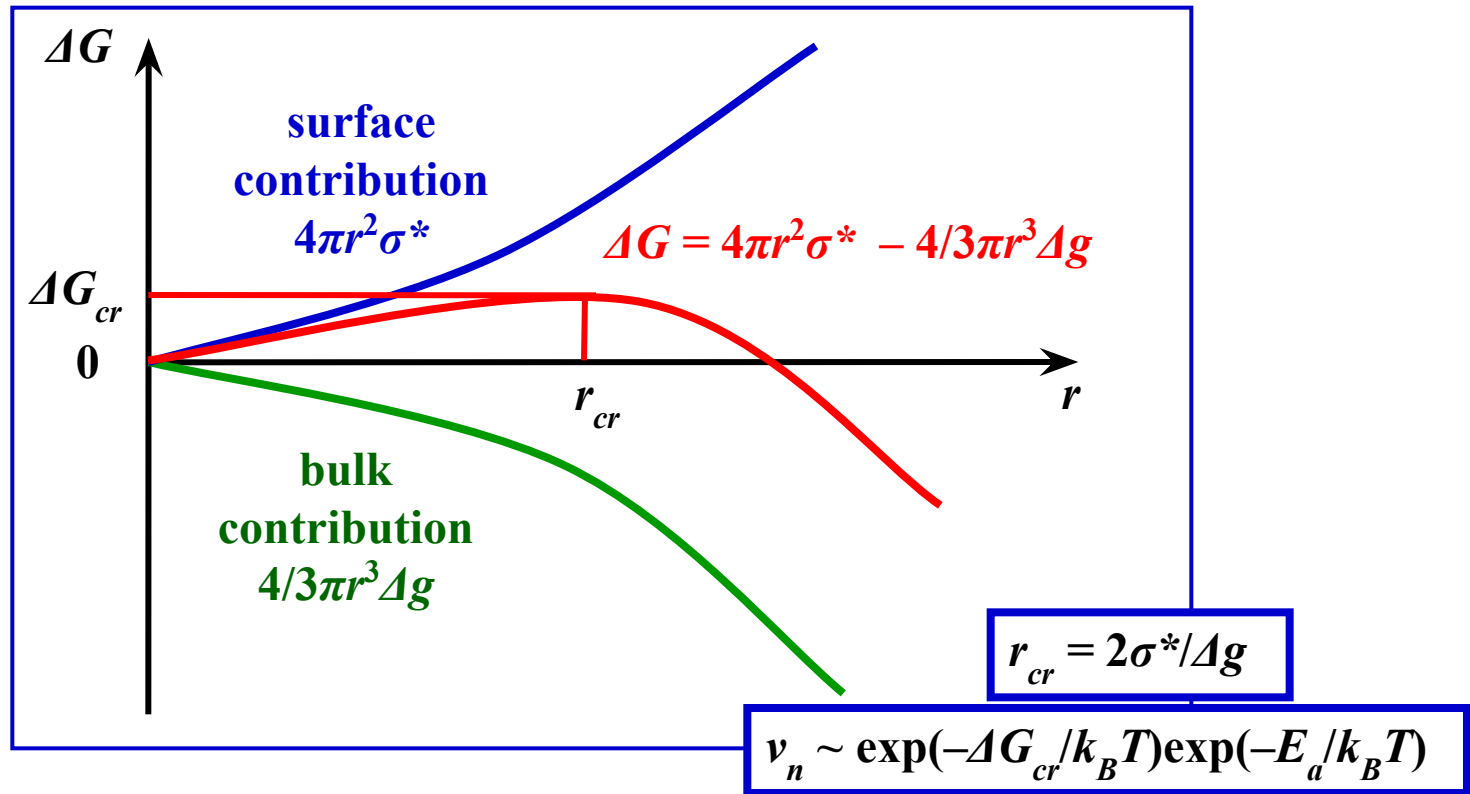
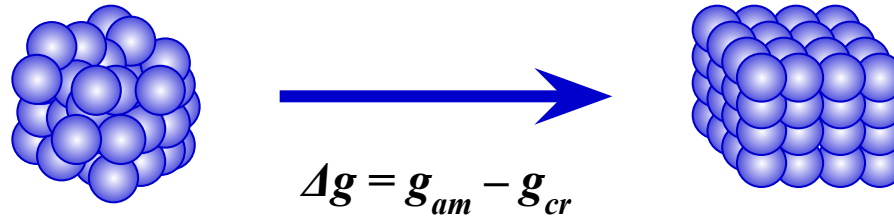
силаны RSiX_3
($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , ..., $\text{X} = \text{CH}_2\text{O}$, Cl)
тиол (RSH)

Формирование наноразмерного рисунка с использованием самосборки мономолекулярной пленки



Самоорганизация (self-organization) атомов –
определенное расположение
взаимодействующих атомов в твердом теле.
Движущая сила – минимизация потенциальной
энергии системы взаимодействующих атомов.

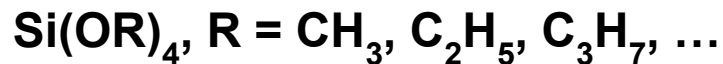
2.4.2. Самоорганизация атомов в объемных материалах



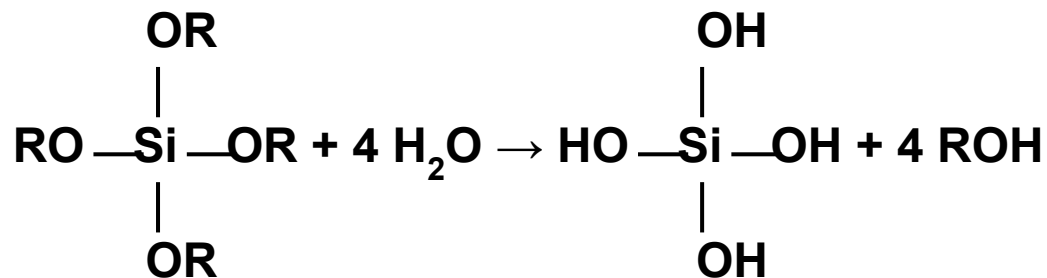
Золь-гель технология (sol-gel technology)

Золь – раствор коллоидных частиц в жидкости

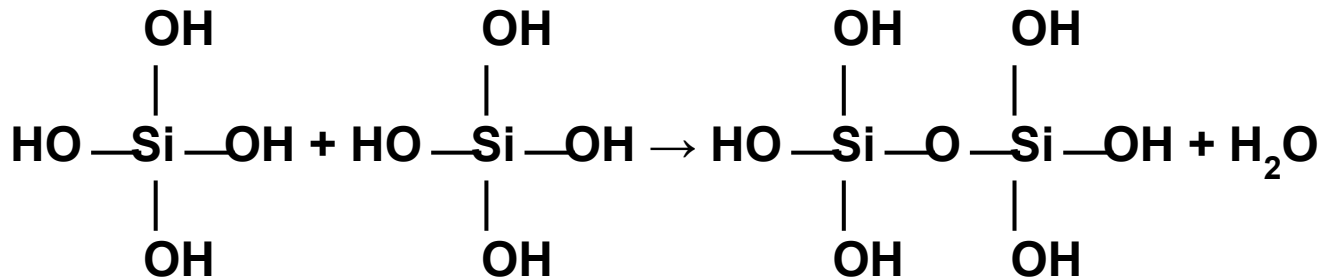
Гель – сеть жестко связанных полимерных цепочек

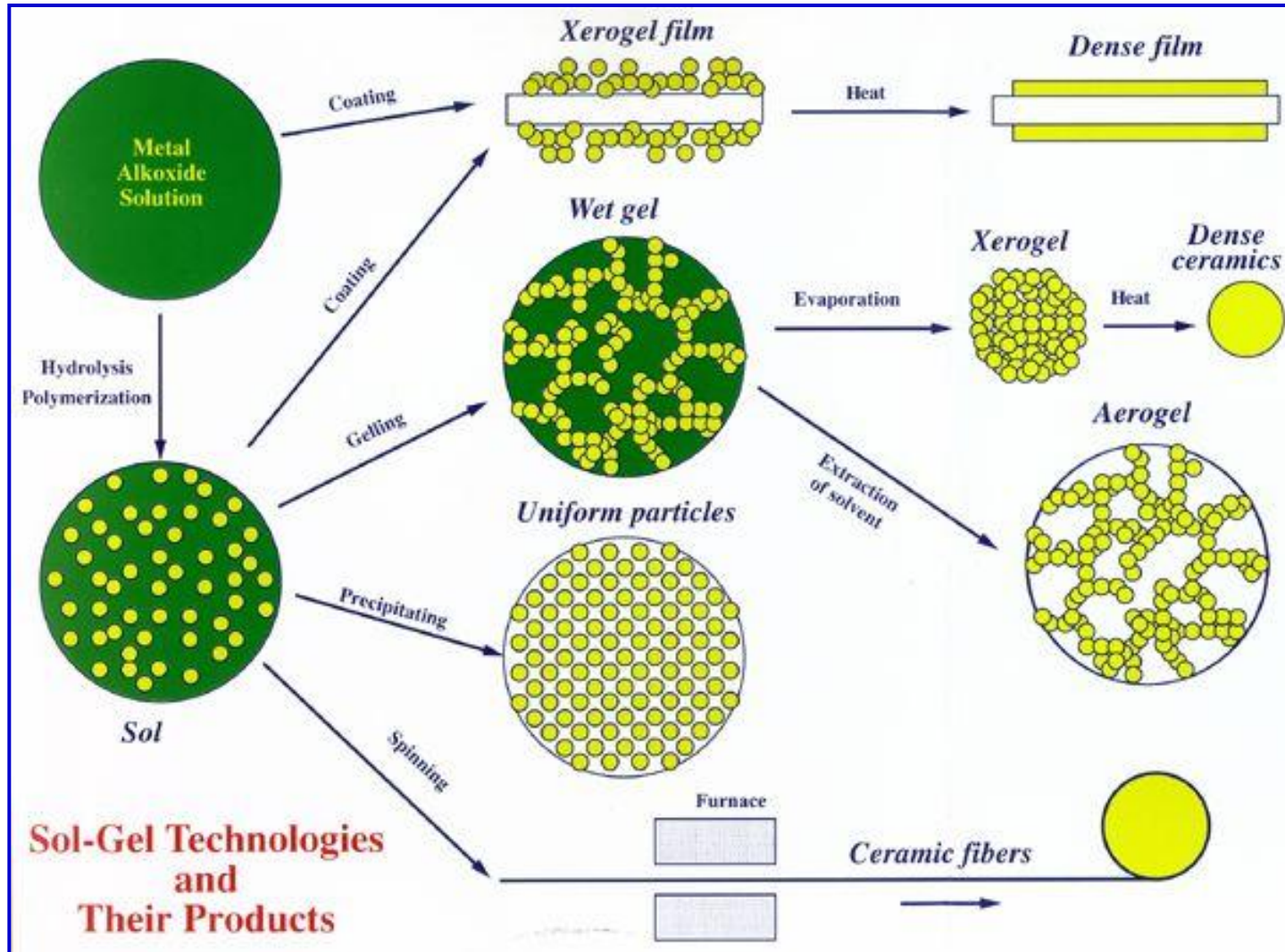


гидролиз



поликонденсация

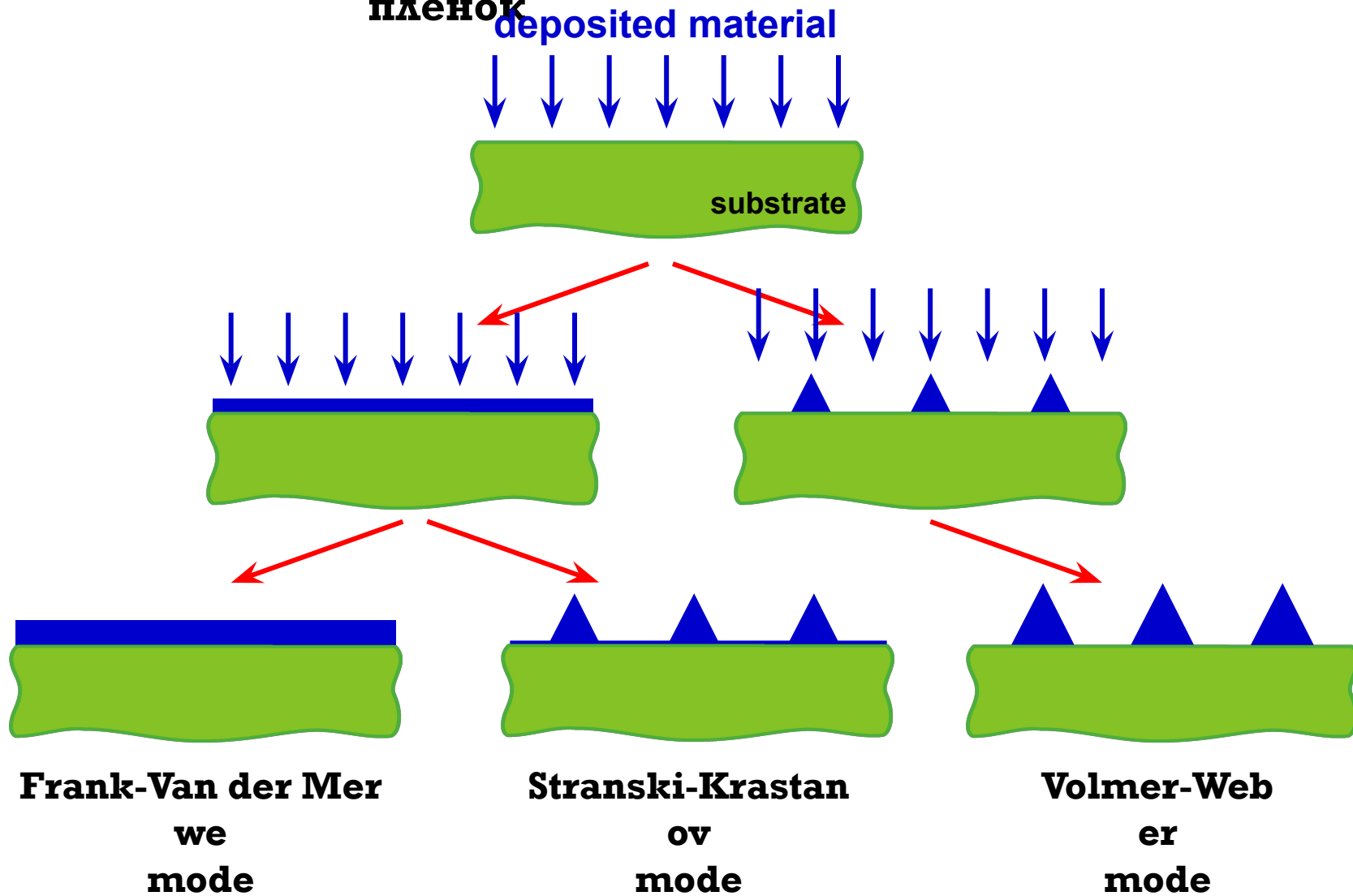




<http://www.chemat.com/assets/images/Flowchat72.jpg>

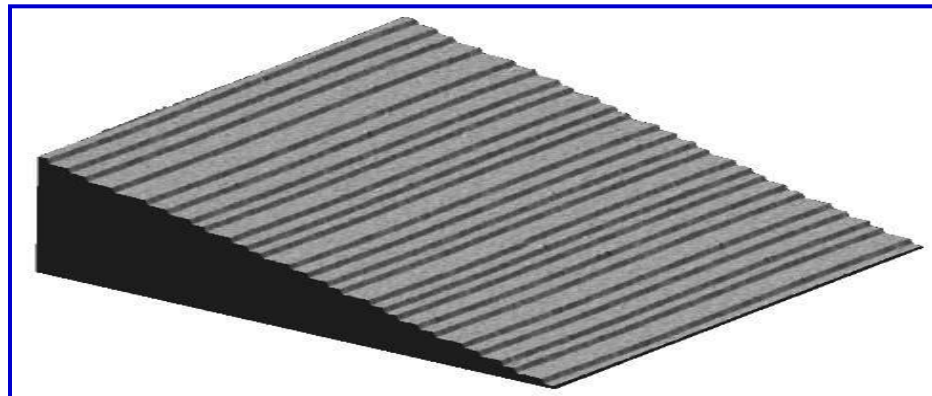
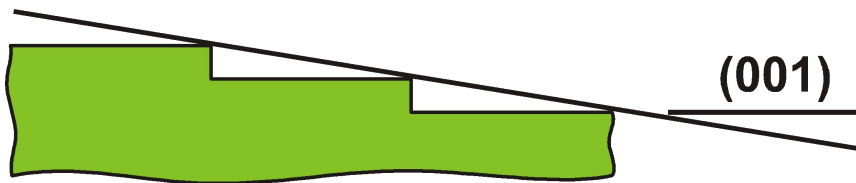
2.4.3. Самоорганизация (self-organization) атомов при эпитаксии

Режимы роста тонких пленок



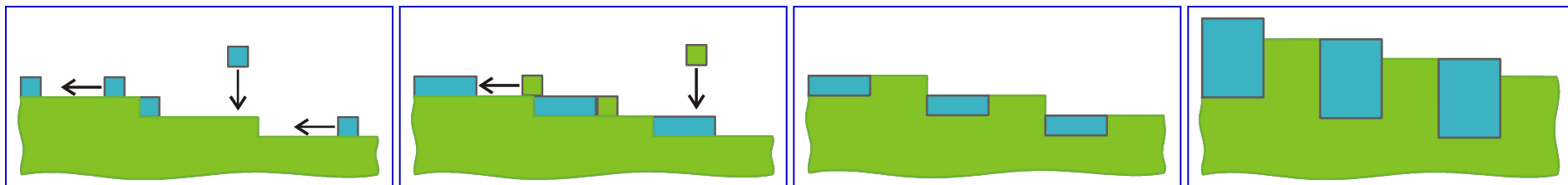
Создание квантовых шнуров самоорганизацией на вицинальных поверхностях кристаллов

**вицинальная поверхность
кристалла**

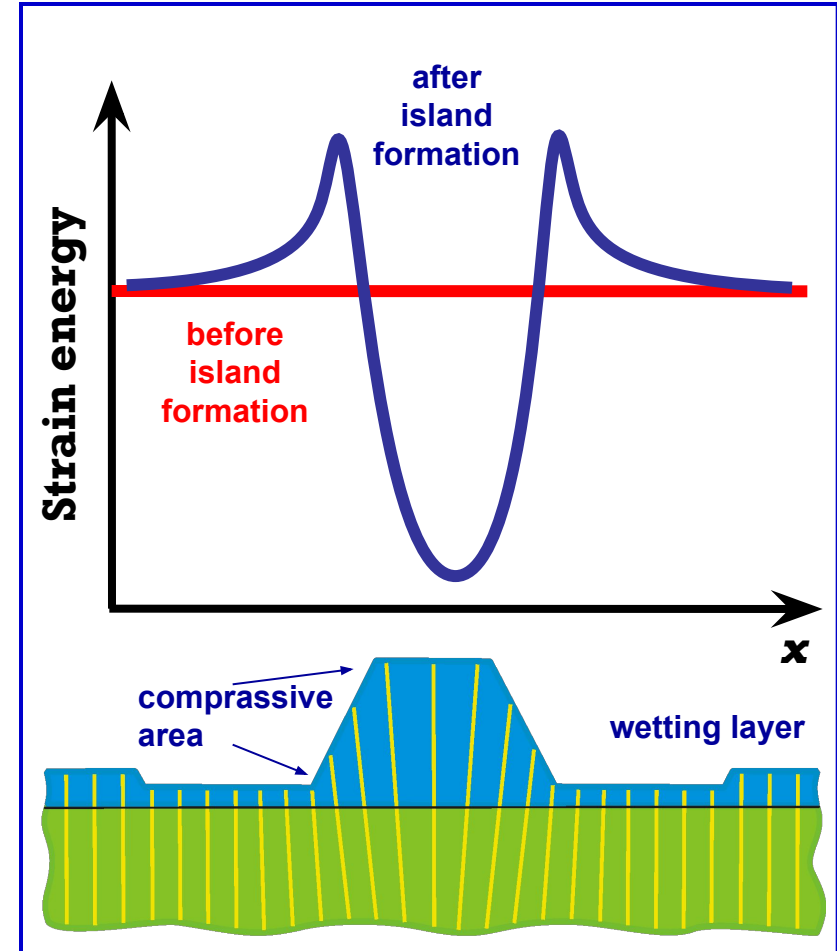
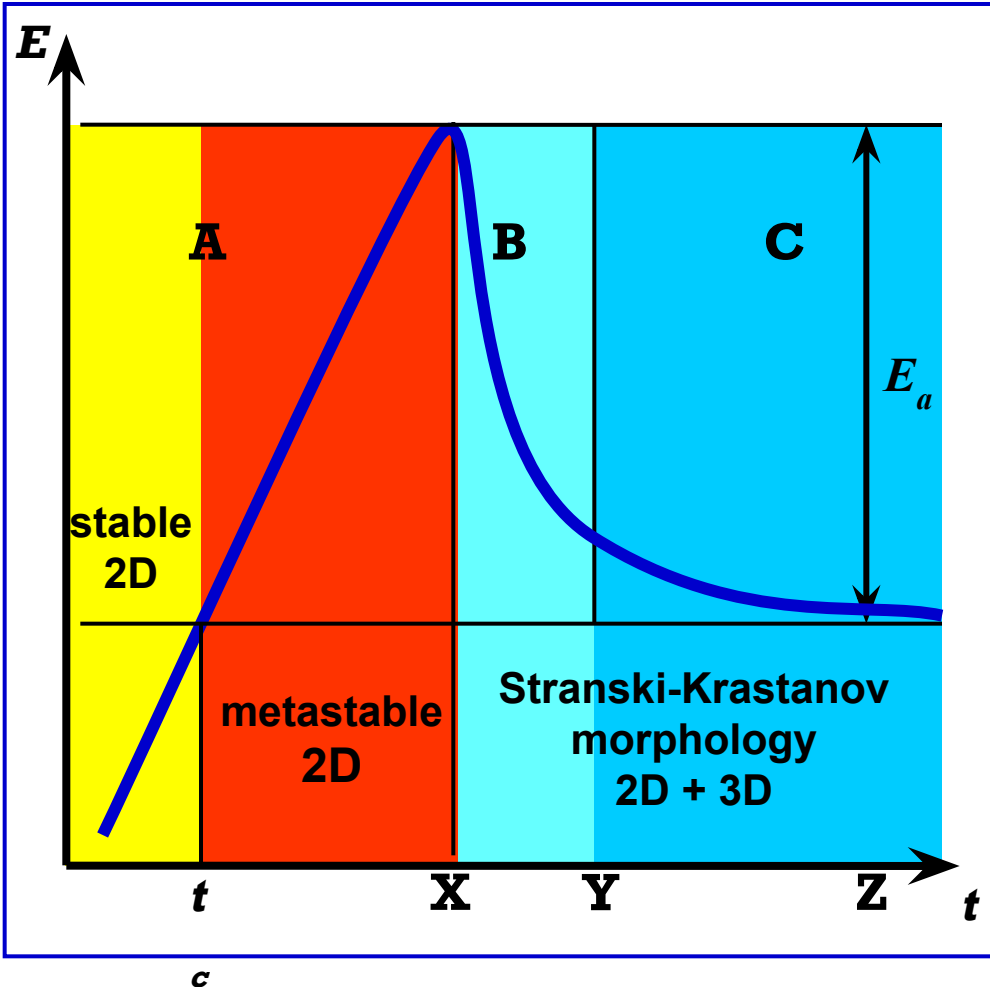


Вицинальная поверхность - поверхность, которая не является равновесной для данного кристалла

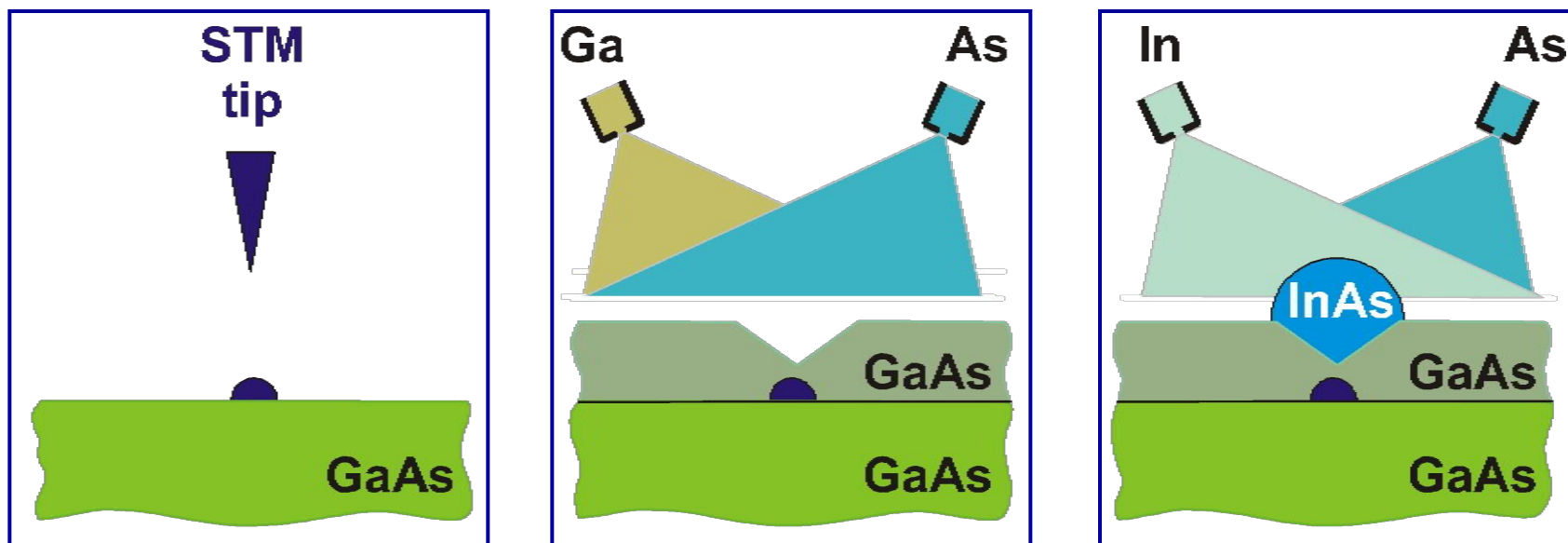
Формирование квантовых шнуров



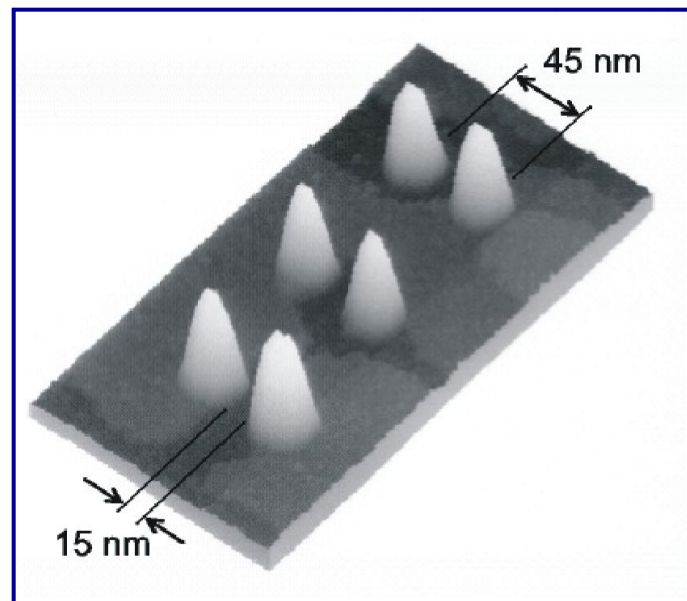
Формирование квантовых точек эпитаксией в режиме Странского-Крастанова



Самоорганизация квантовых точек из InAs на GaAs



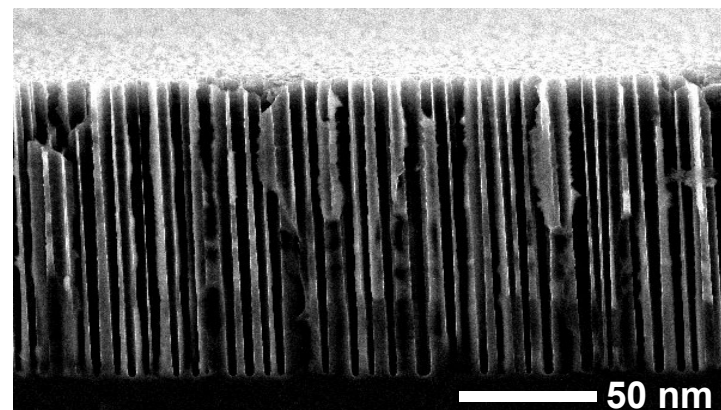
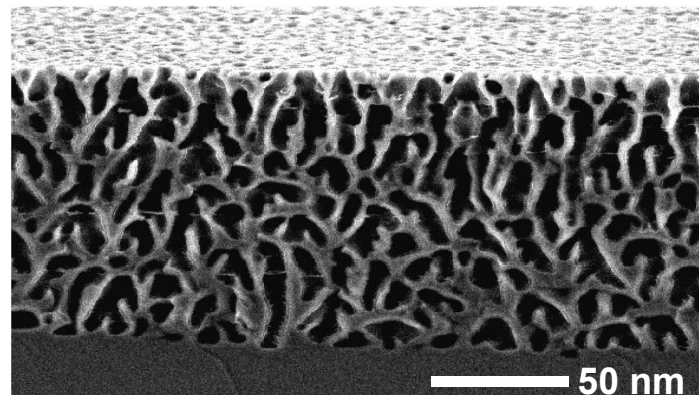
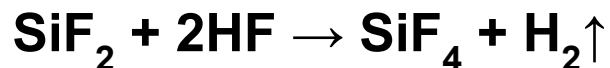
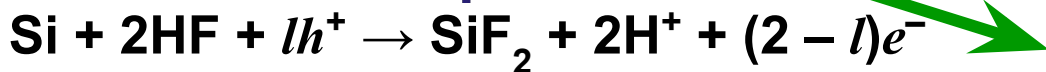
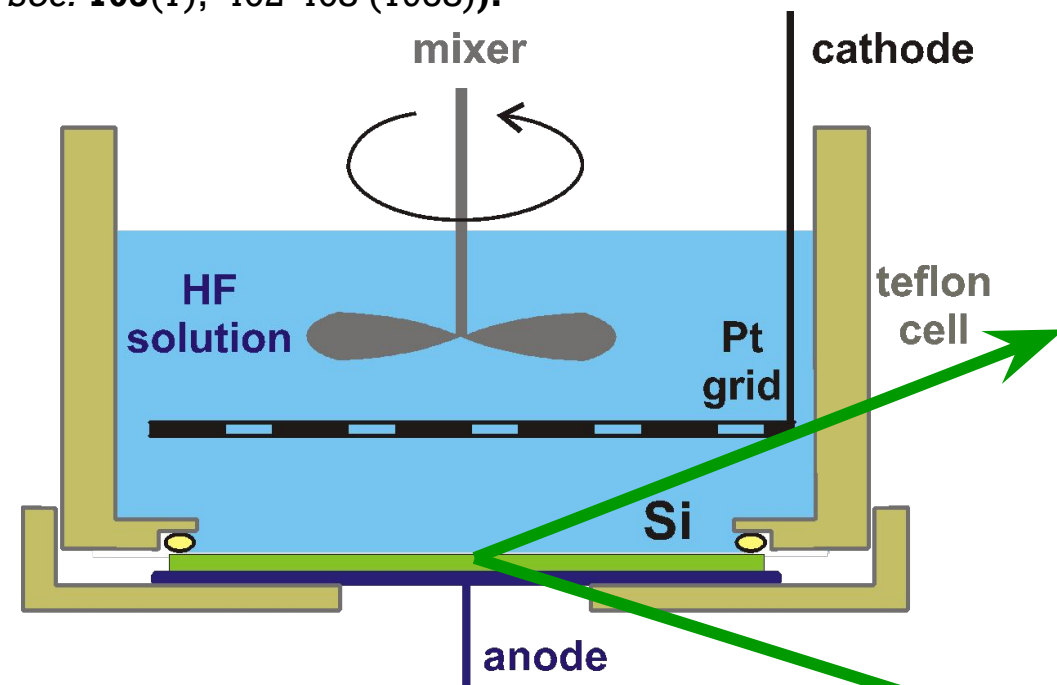
S. Kohmoto, H. Nakamura, T. Ishikawa, K. Asakawa, Self-controlled self-organization of individual InAs dots by scanning tunneling probe-assisted nanolithography, *Appl. Phys. Lett.* **75**(22), 3488–3490 (1999).



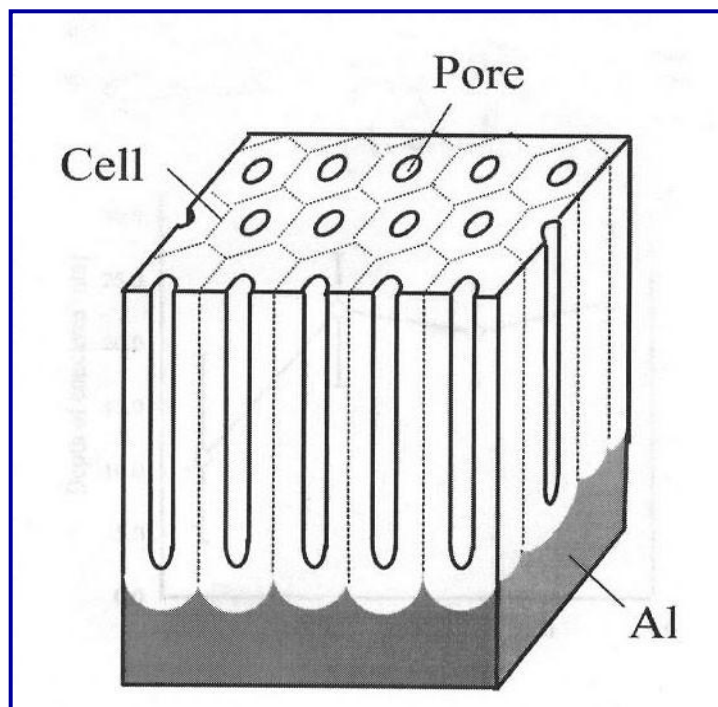
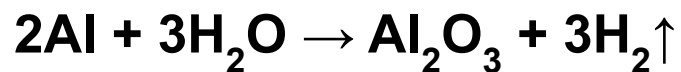
2.5. Формирование наноструктурированных материалов

2.5.1. Пористый кремний (porous silicon)*

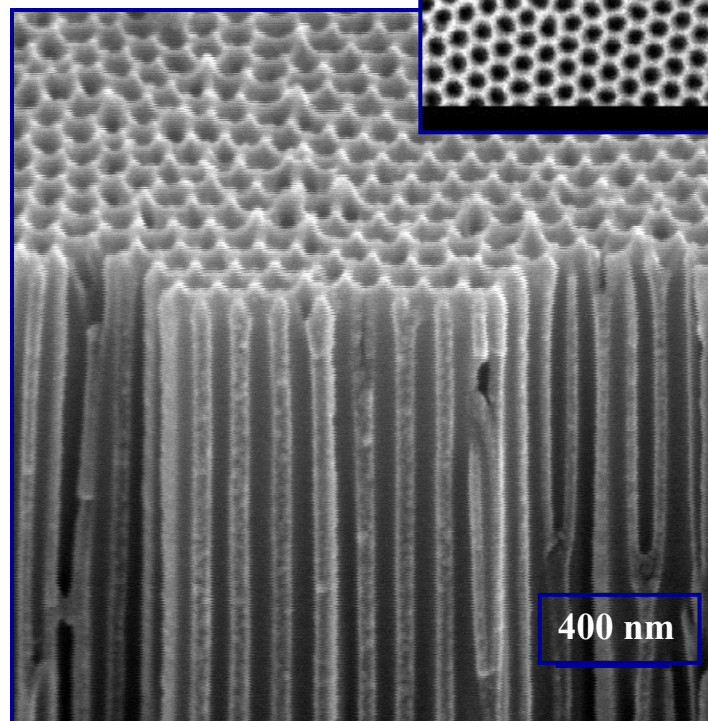
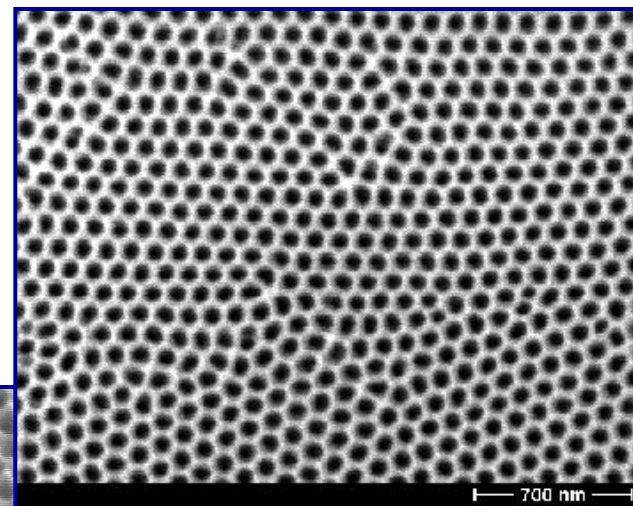
(**First described in:** A. Ulhir, Jr., Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell Syst. Tech. J.* **35**(2), 333-347 (1956) and D. R. Turner, Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions *J. Electrochem. Soc.* **105**(7), 402-408 (1958)).



2.5.2. Пористый анодный оксид алюминия (porous anodic alumina)*



<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/fig/a02/a02-f04b.jpg>

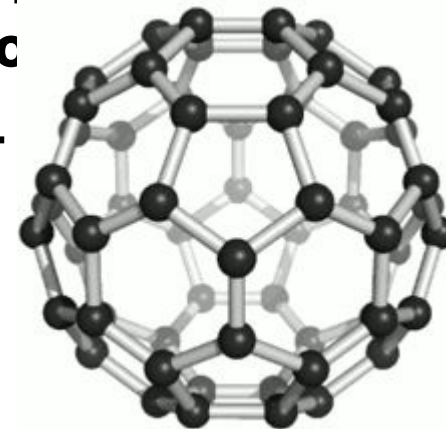
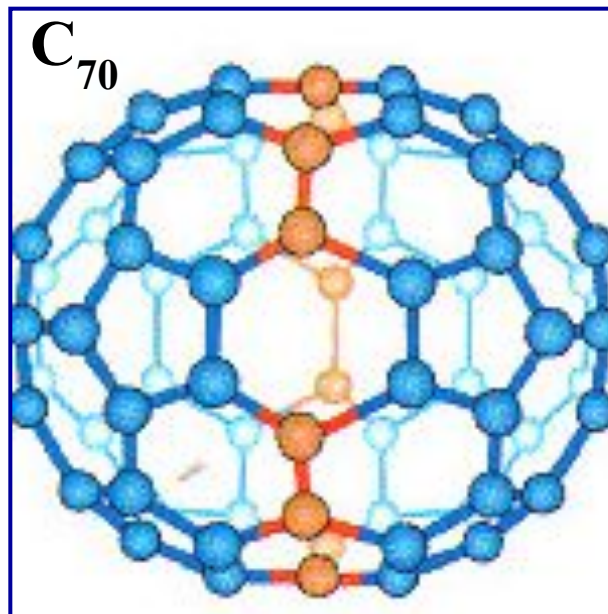
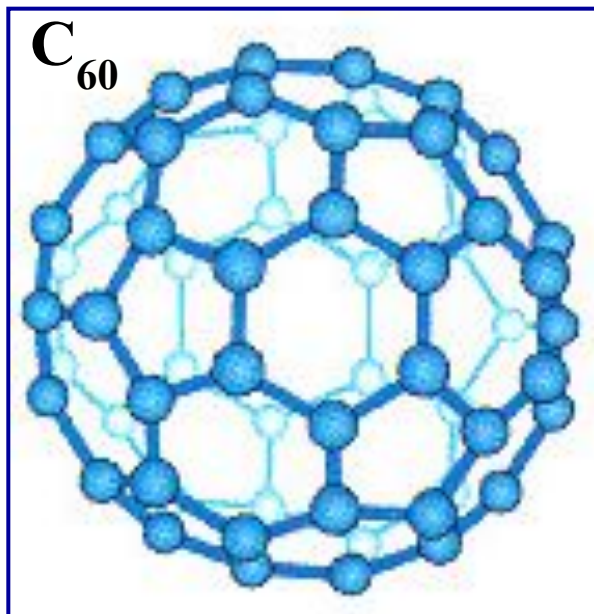


2.5.3. Углеродные наноструктуры

фуллерены

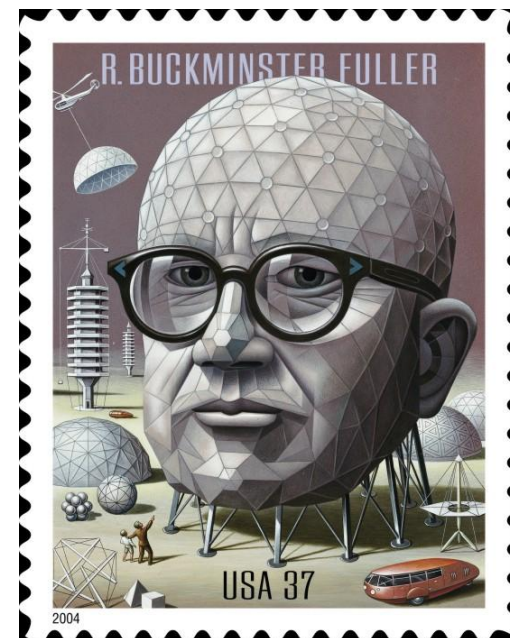
графен
(graphen

углеродные
наноскоп

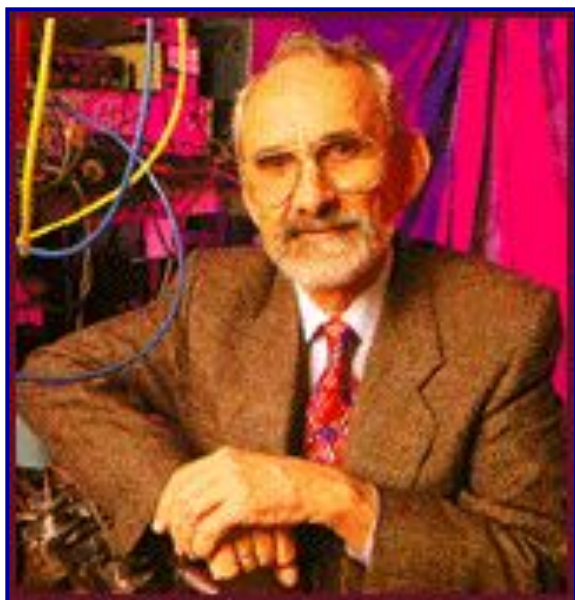


**R. Buckminster Fuller,
American architect designed a dome having
the form of a football for 1967 Montreal
World Exhibition.**

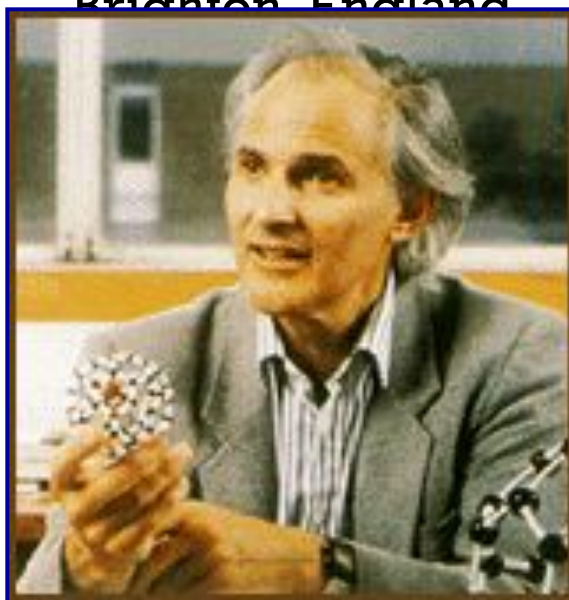
H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. R. Heath,
C-60 buckminsterfullerene, *Nature* **318**, 162-163 (1985))



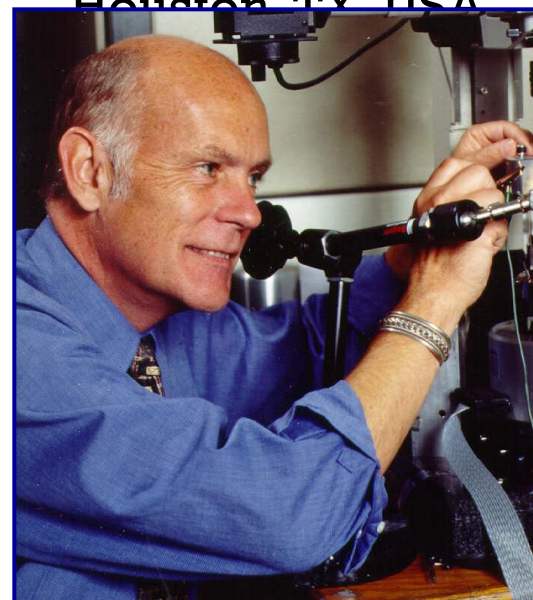
Robert F. Curl Jr
(1933)
Rice University
Houston, TX, USA



Harold W. Kroto
(1939)
University of
Sussex
Brighton, England



Richard E. Smalley
(1943-2005)
Rice University,
Houston, TX, USA

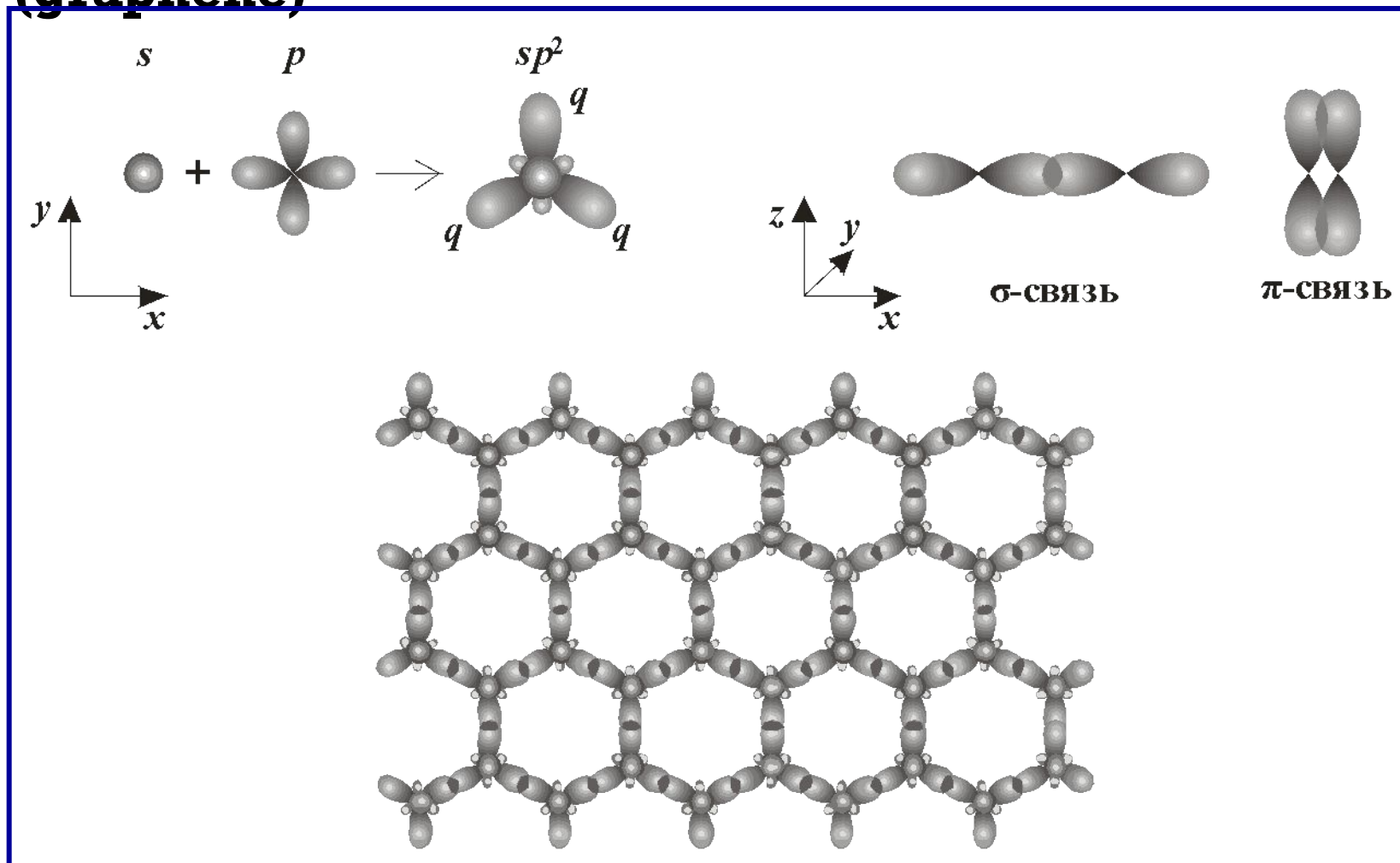


The Nobel Prize in Chemistry, 1996

**“for their discovery of
fullerenes”**

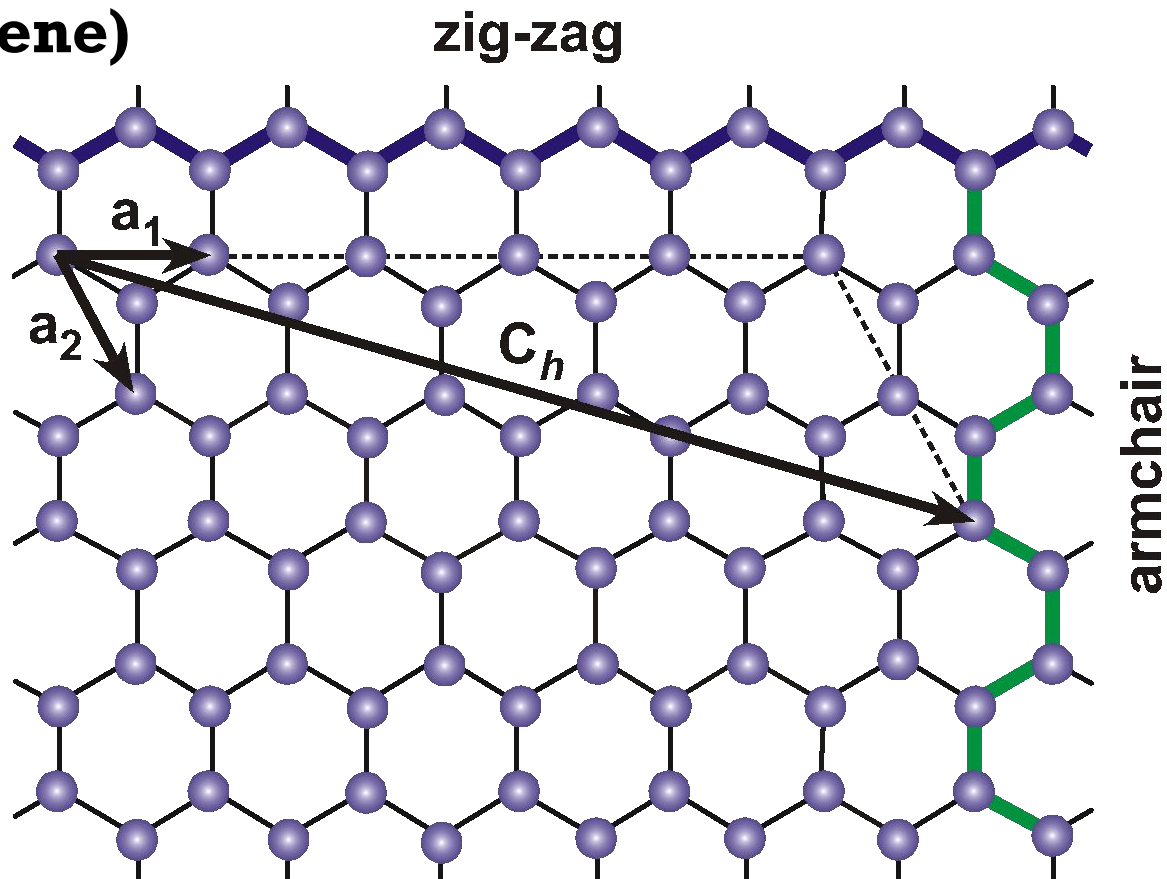
2.5.3. Углеродные наноструктуры

графен (graphene)



2.5.3. Углеродные наноструктуры

графен
(graphene)



$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

**Andre
Geim**



**Konstantin
Novoselov**

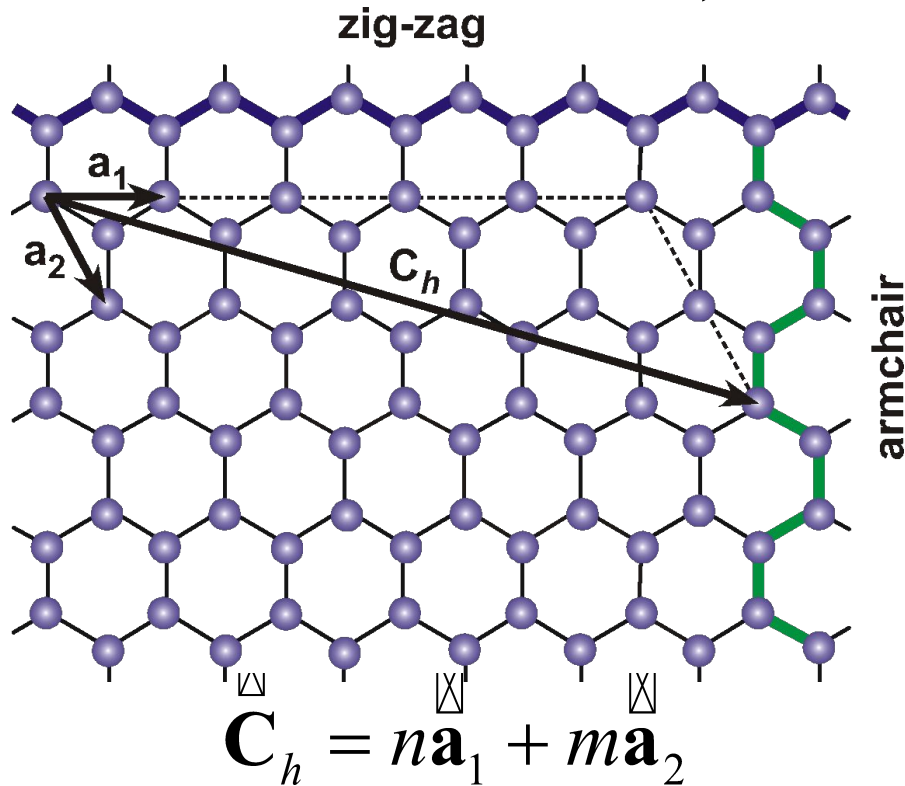


The Nobel Prize in Physics, 2010

“for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene”

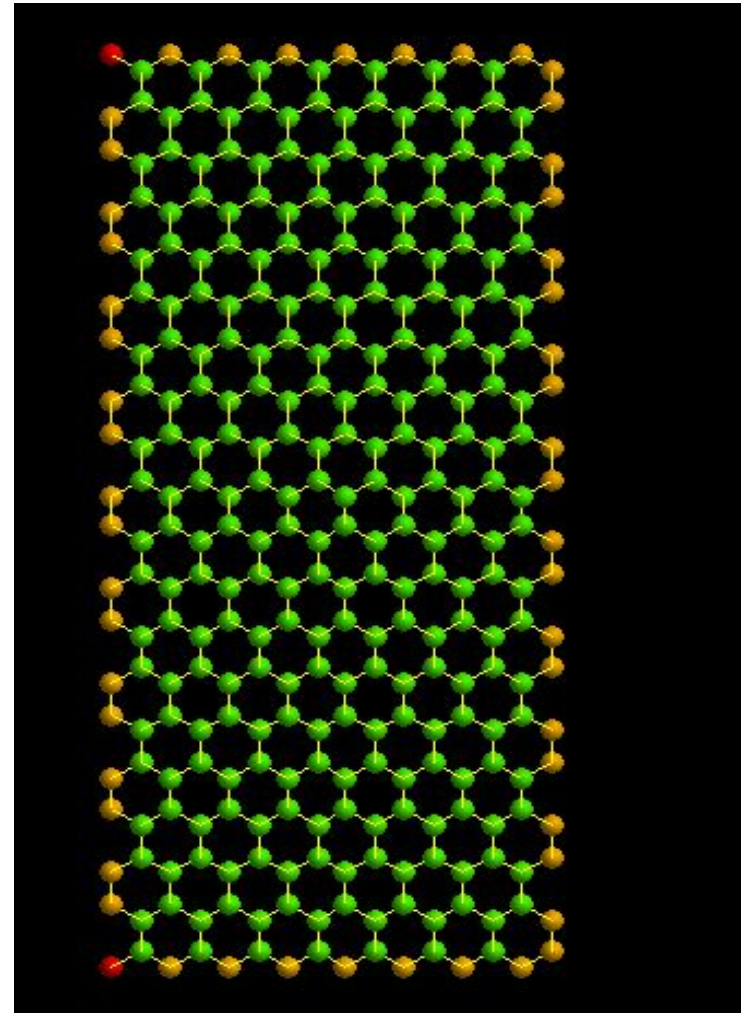
K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306**, 666-669 (2004).

2.5.3. Углеродные наноструктуры углеродные нанотрубки (carbon nanotubes)



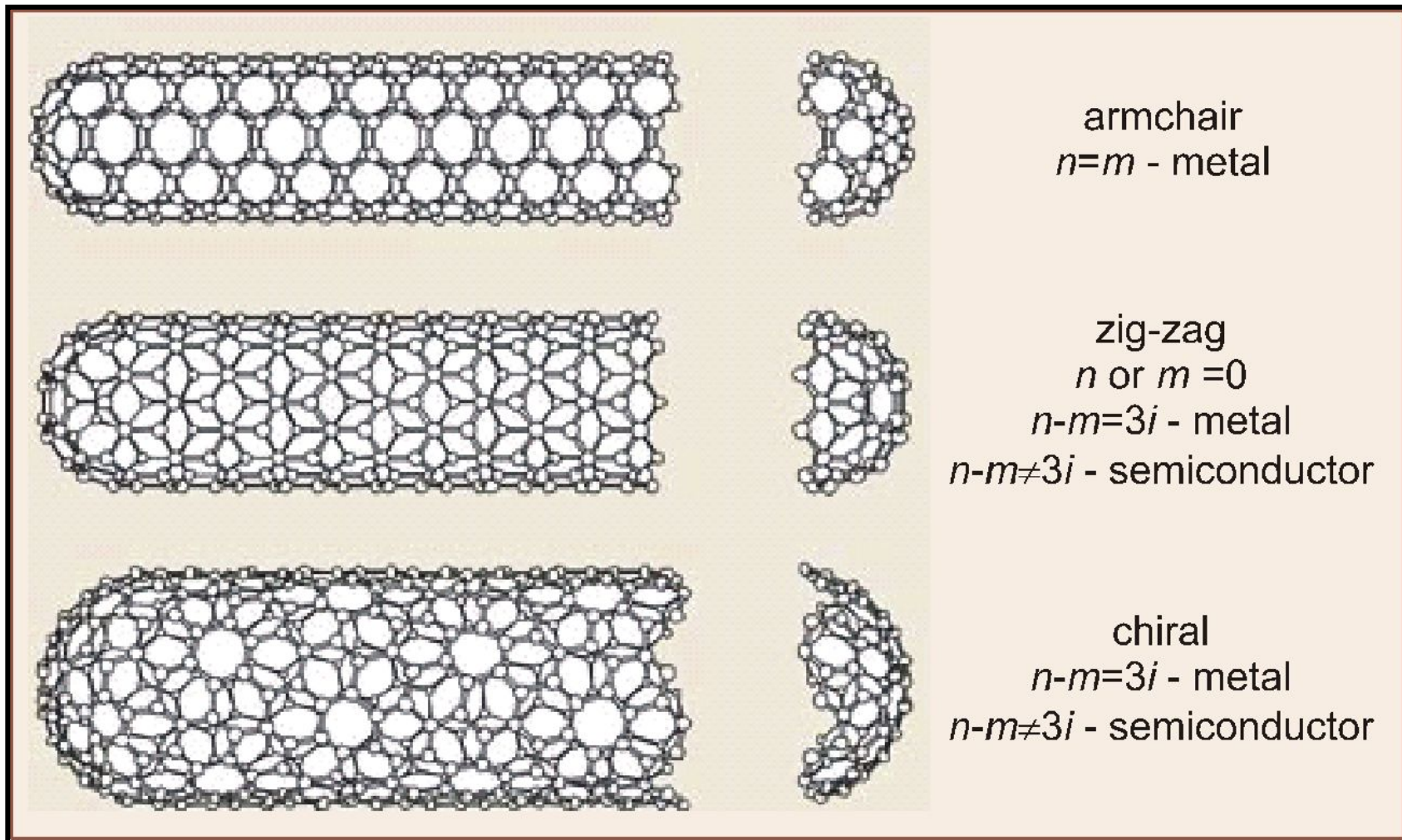
$$d = 1.2 - 1.4 \text{ nm}$$

graphen → carbon

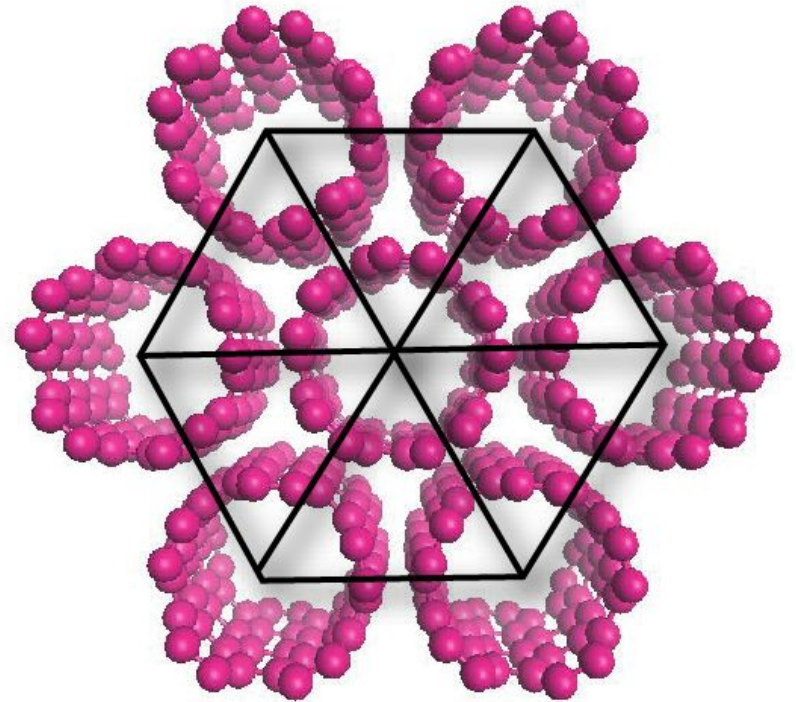
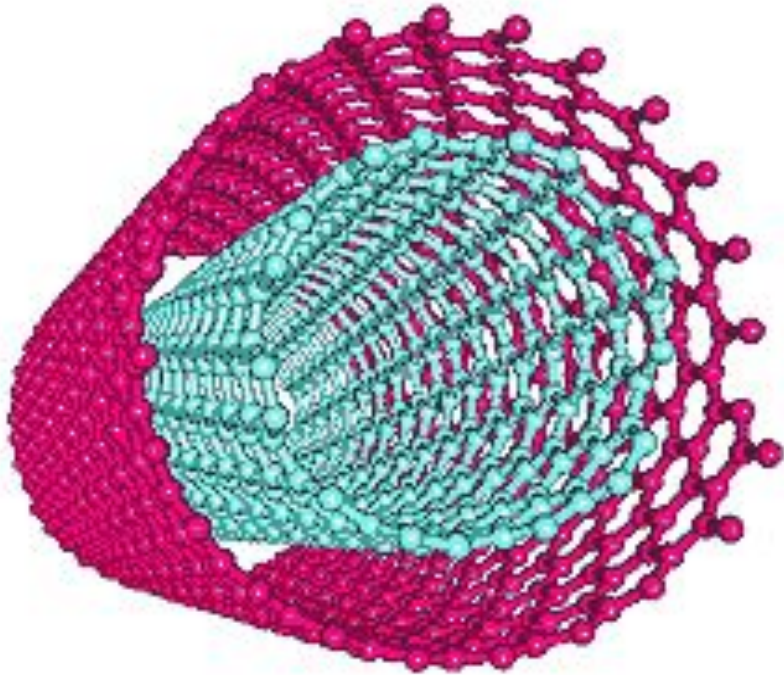


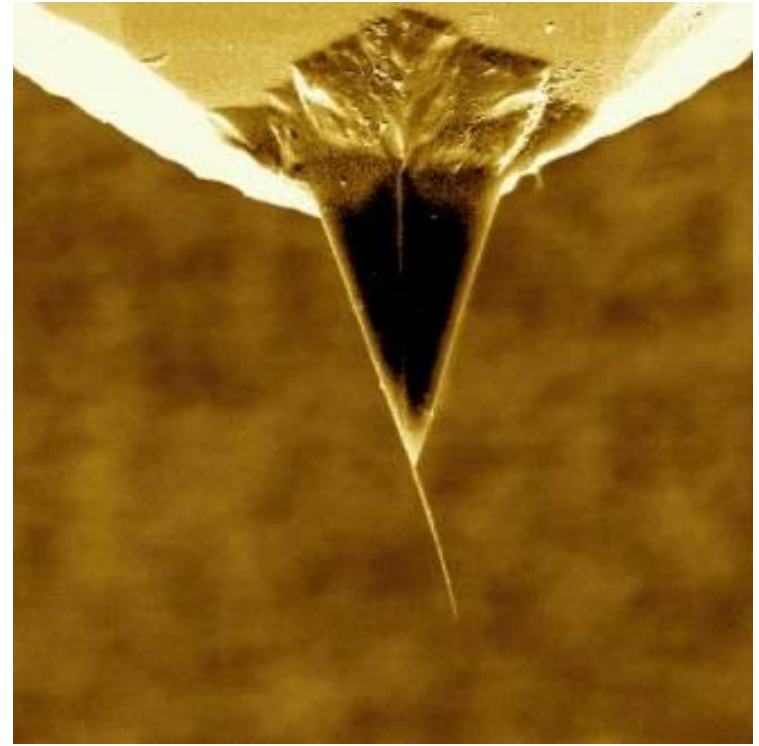
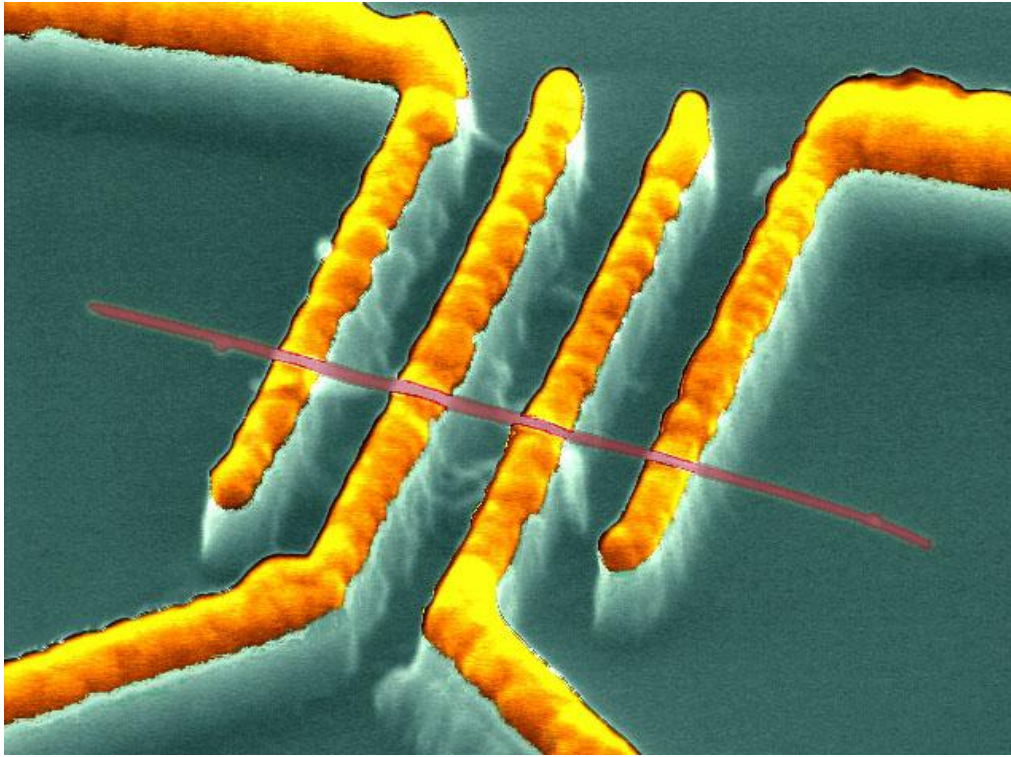
S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56-58 (1991))

Одностенные углеродные нанотрубки (single wall carbon nanotubes)



MultiWall Carbon Nanotubes

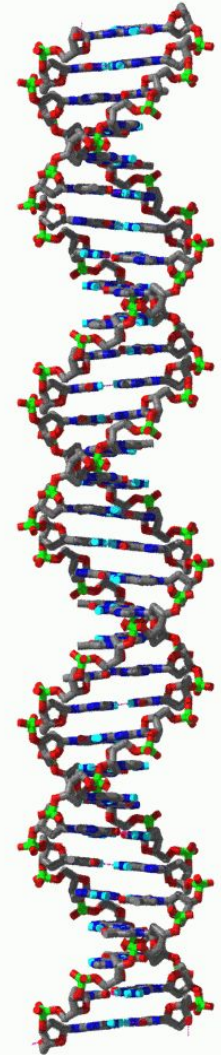
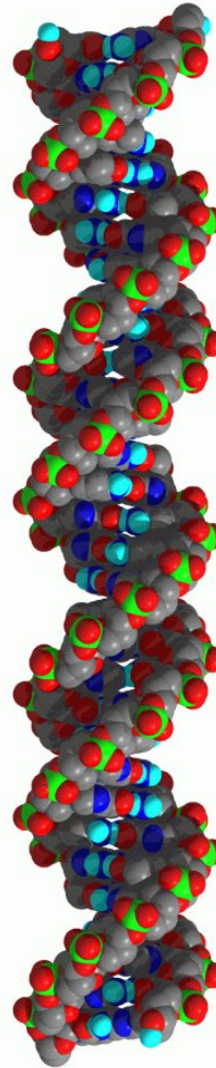
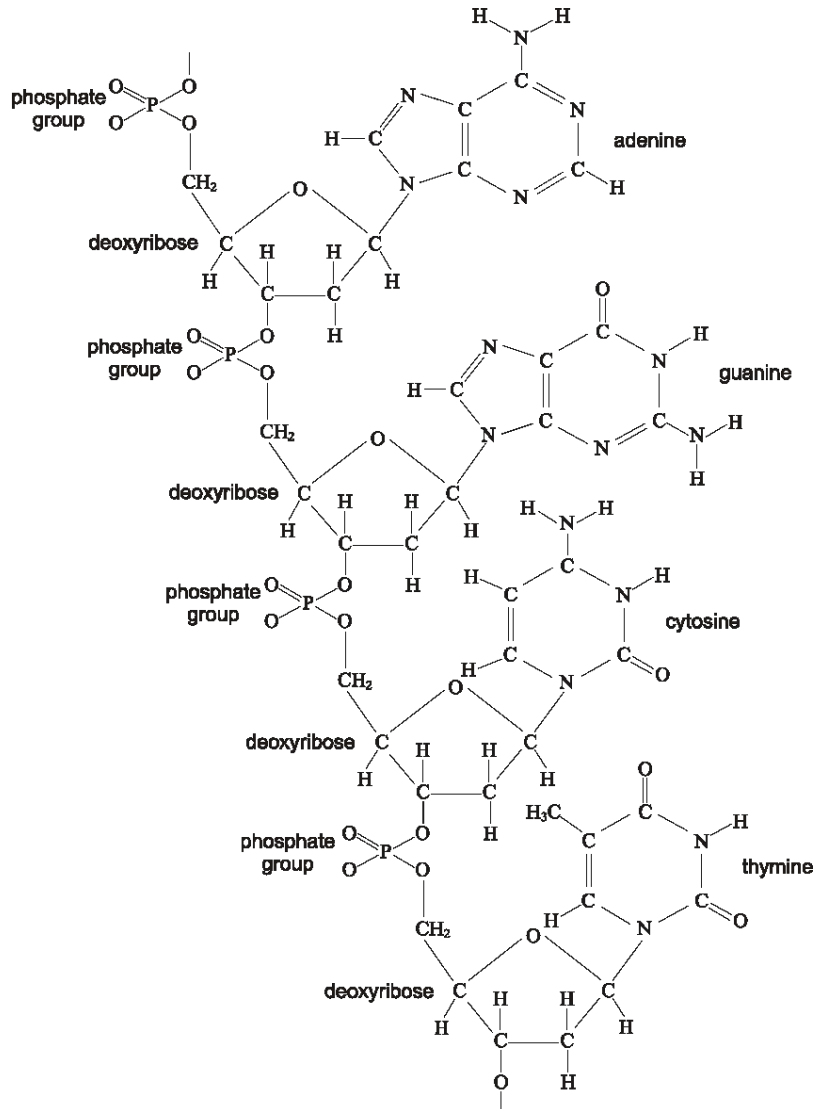




Institute of Physics, University of Basel

pages.unibas.ch/phys-meso/Pictures/pictures.html

ДНК (DNA)



A-T and G-C sequence – the Chargaff's rule

www.psc.edu/~deerfiel/NIH/B-DNA.gif

DNA History

W. T. Astbury, F. O. Bell, Some recent developments in the x-ray study of proteins and related structures, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **6**, 109-121 (1938) – DNA composition.

J. D. Watson, F. H. C. Crick, Molecular structure of nucleic acids, *Nature* **171**, 737-738 (1953) – DNA double helix structure.

Francis Harry Compton Crick

(1916-2004)

MRC Laboratory of Molecular Biology
Cambridge, United Kingdom



James Dewey Watson

(1928)

Harvard University
Cambridge, MA, USA



Maurice Hugh Frederick Wilkins

(1916-2004)

London University
London, United Kingdom



The Nobel Prize in Physiology or Medicine, 1962

“for their discoveries concerning the molecular structure of nucleic acids and its significance for information transfer in living material”

The end of Part II