

# Методы синтеза наноматериалов (I)

1. **Как получить наноструктуры?**
2. Метод "сверху вниз"
3. Метод "снизу вверх"

## Как получить наноструктуры?

*Существуют два общие способа для синтеза наноматериалов и изготовления наноструктур*

### **Способ "снизу вверх"**

Этот способ включает в себя измельчение материалов (вплоть до атомного уровня) с дальнейшим процессом самосборки, приводящий к образованию наноструктур. Во время самосборки физические силы, действующие в наномасштабе, используются для объединения базовых единиц в более крупные стабильные структуры. Типичными примерами являются формирование квантовых точек во время эпитаксиального роста и образования наночастиц из коллоидной дисперсии.

### **Способ "сверху вниз"**

В этом способе используются более крупные (макроскопические) исходные структуры, которые можно контролировать при образовании наноструктур. Типичными примерами являются травление через маску, шаровое измельчение и разрушение при больших пластических деформациях.

## Сверху вниз против снизу вверх

### Способ "сверху вниз"

*Начинается с рисунка, созданным в более крупном масштабе, затем уменьшается до наноразмерного.*

- не дешевый и не быстрый в изготовление*
- медленный и не подходящий процесс для крупномасштабного производства.*

### Способ "снизу вверх"

*Начинается с атомов или молекул и растет до наноструктур*

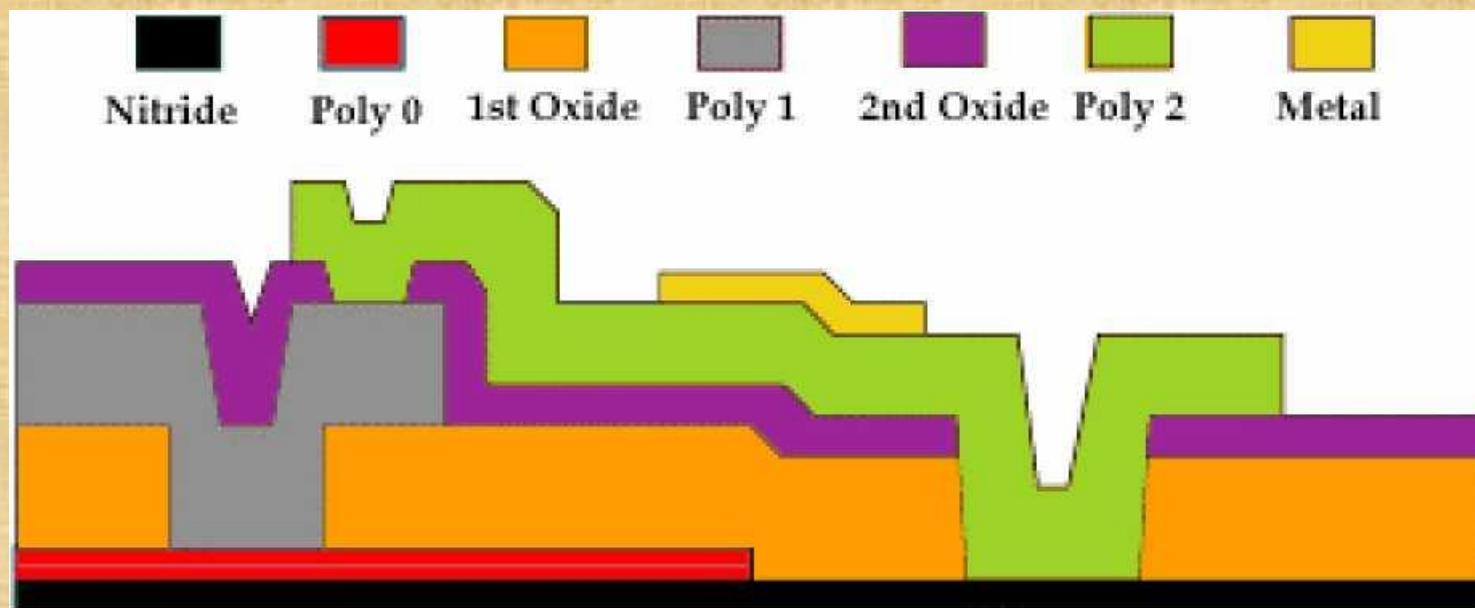
- Гораздо более дешевый процесс изготовления наноструктур*

# Методы синтеза наноматериалов (I)

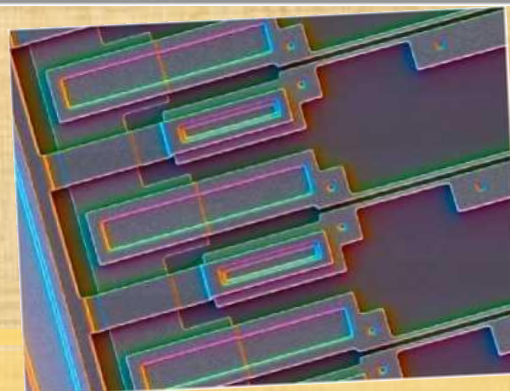
1. Как получить наноструктуры?
- 2. Метод "сверху вниз"**
3. Метод "снизу вверх"

## Литография как метод "сверху вниз"

В настоящий момент наиболее используемым способом «сверху вниз» является **фотолитография**. Некоторое время он использовался для изготовления компьютерных чипов и создания структур размером менее 100 нм.



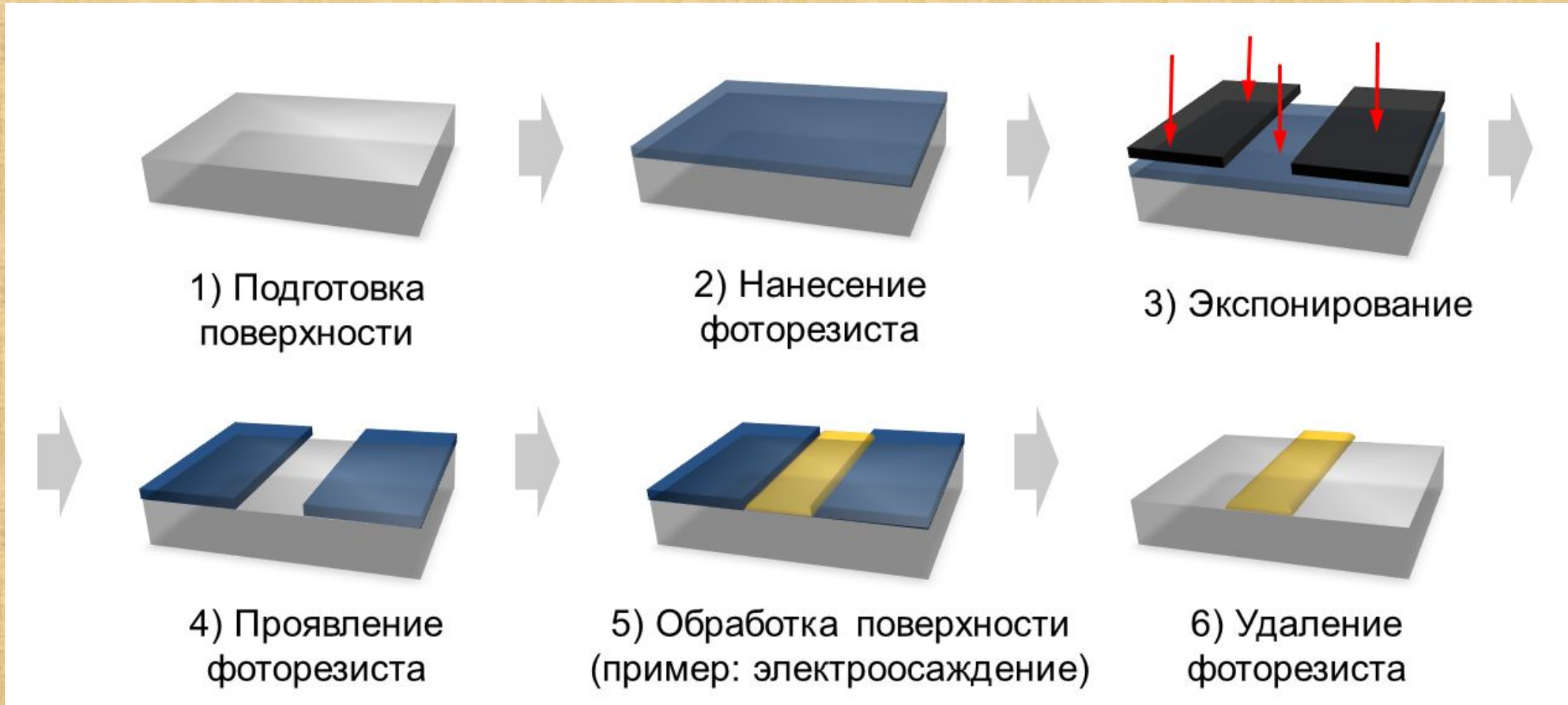
Процесс повторяется снова и снова, и в конечном итоге создается трехмерная структура



Обычно, подложку из окисленного кремния покрывают фоторезистором толщиной ~1 мкм. После чего, **на него** воздействует ультрафиолетовый (УФ) свет, что приводит к фотохимической реакции, которая затвердывает полимер фоторезистора. Далее, при промывании заготовки в растворе неукрепленные участки удаляются.

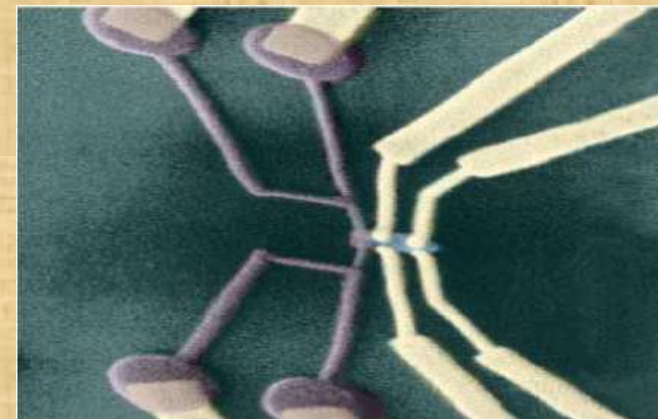
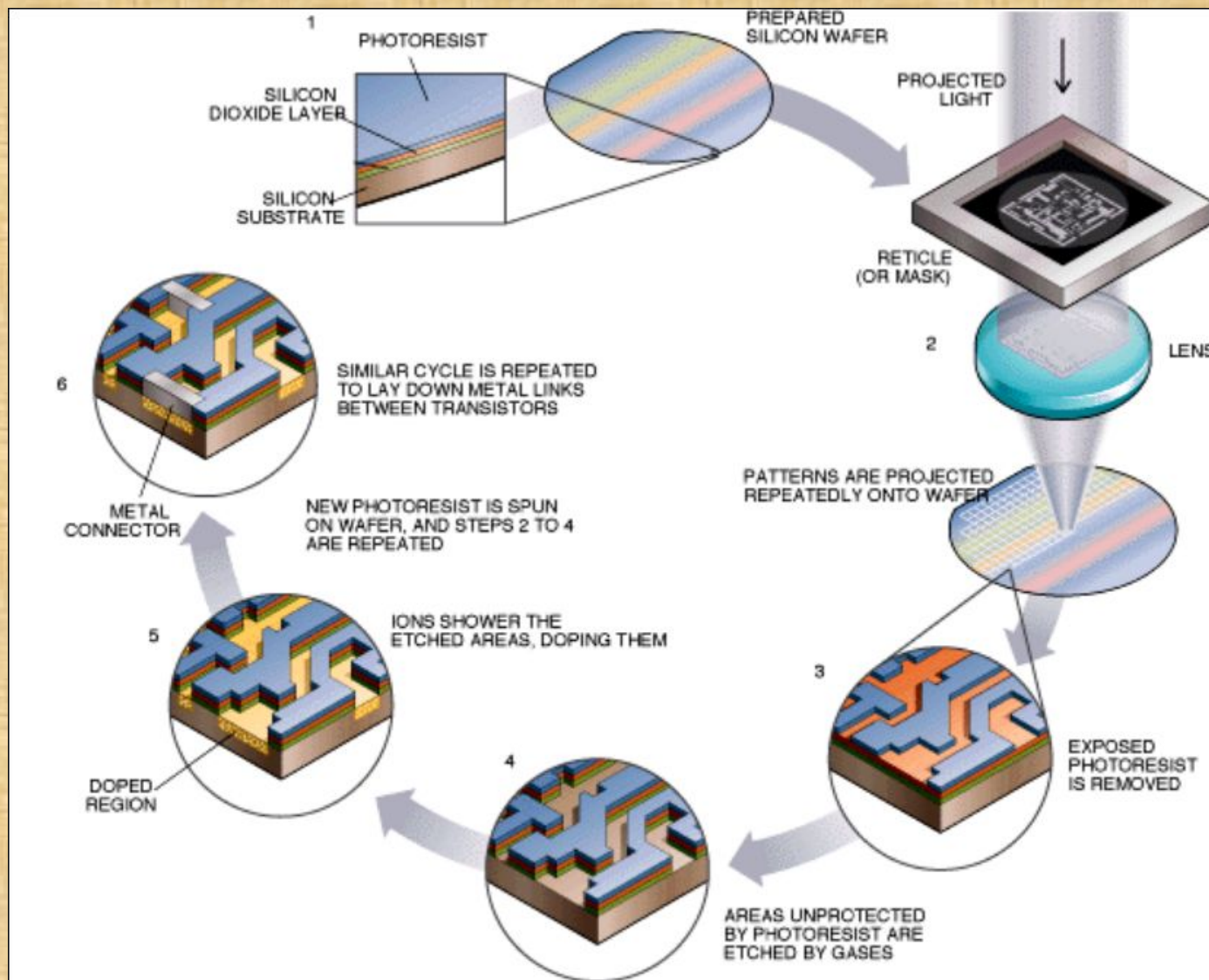
# Основная идея литографической обработки

1 - Нанесение покрытия, 2 - нанесение защиты, 3 - экспонирование, 4 - проявление, 5 - травление

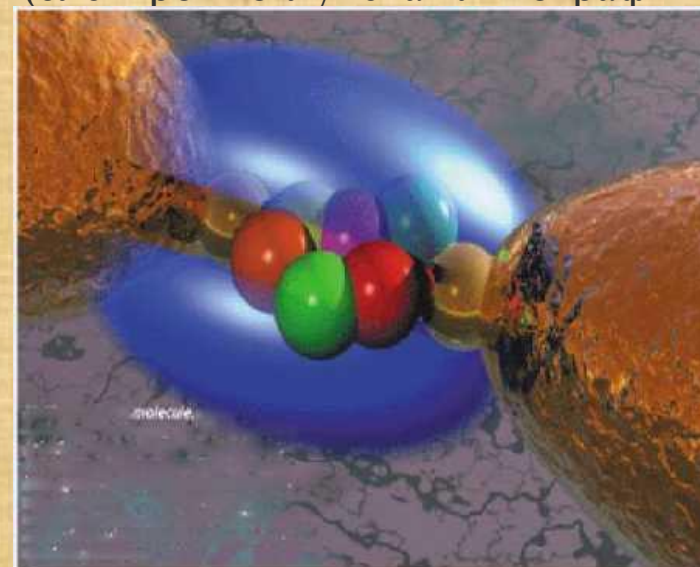


Результат: Многослойные слои разных материалов

# Фотолиитография

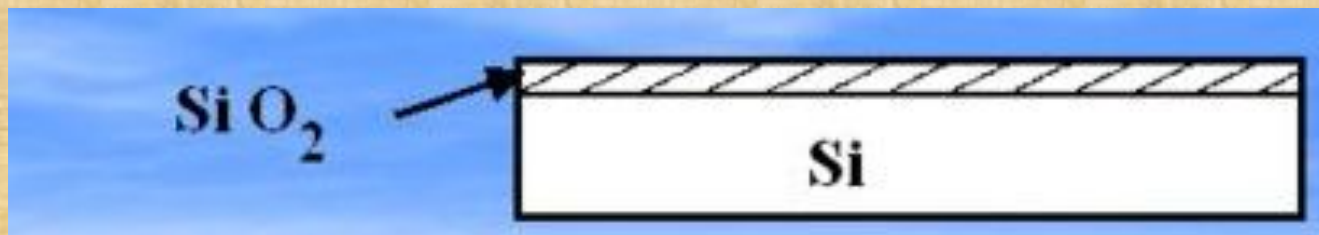


Ферромагнитные / сверхпроводящие устройства  
(электронно-лучевая литография)



Молекулярная электроника  
(электронно-лучевая литография)

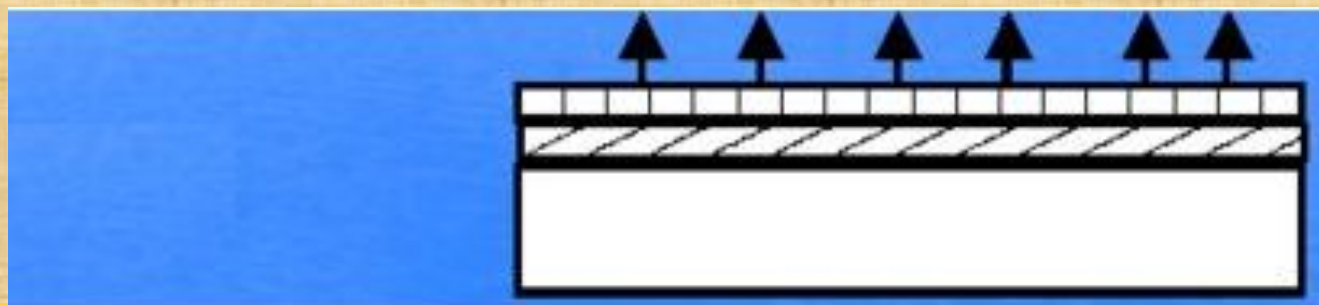
## Подготовка поверхности



Первый этап работы заключается в промывке и сушке поверхности изделия.



Далее происходит нанесение фоторезиста в виде тонкой пленки полимера, которая наносится центрифугированием.

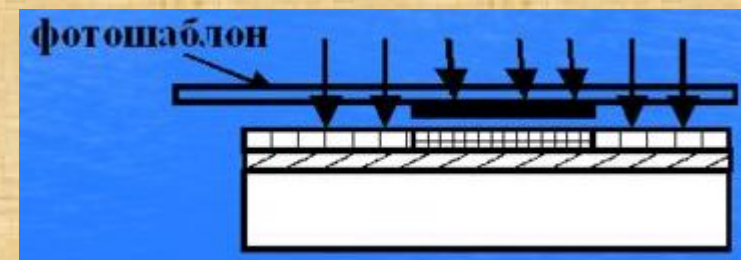
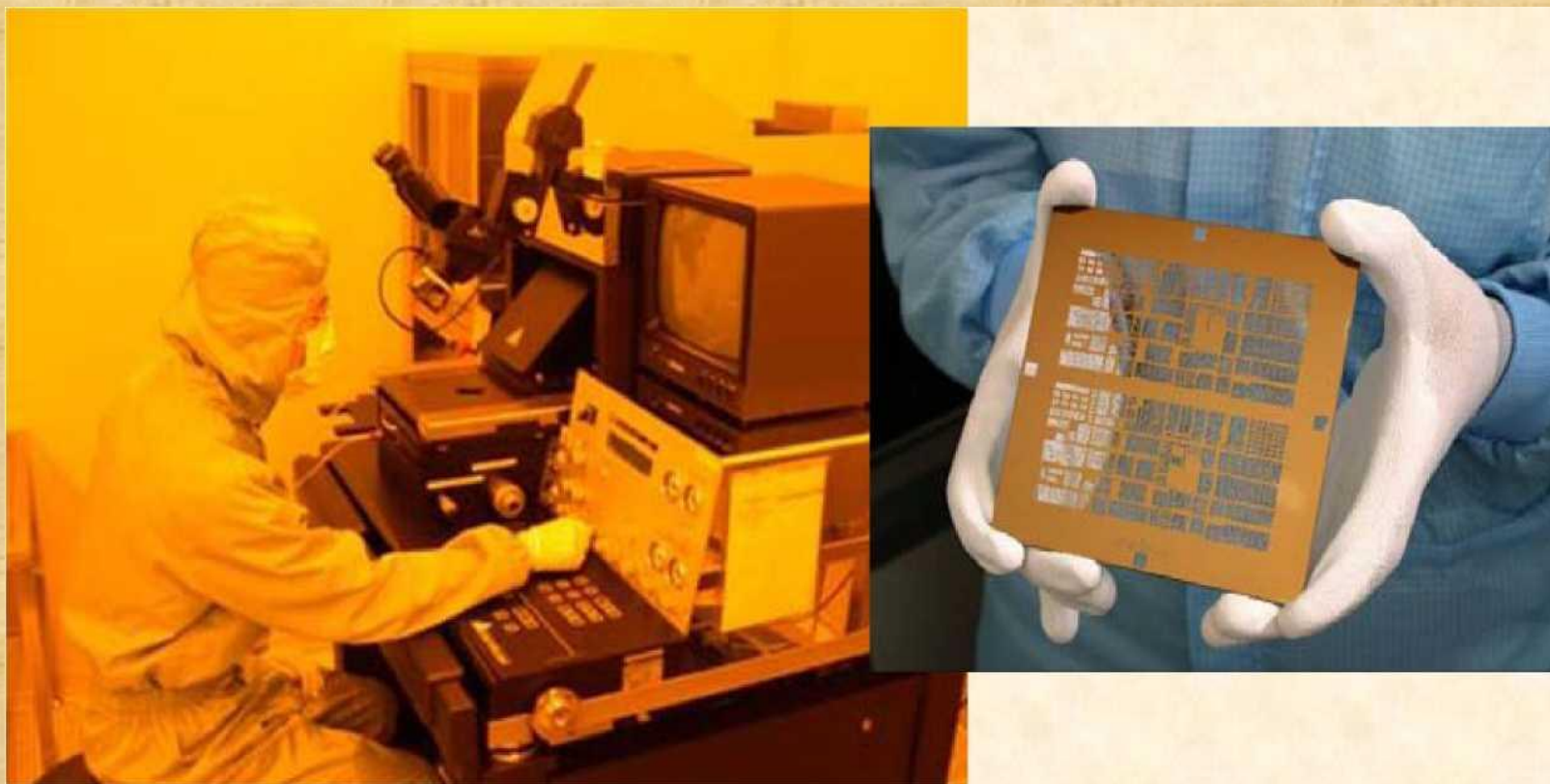


После чего осуществляется сушка, где удаляется растворитель и фоторезист переходит в твердую растворимую фазу.



## Совмещение фотошаблона и экспонирование

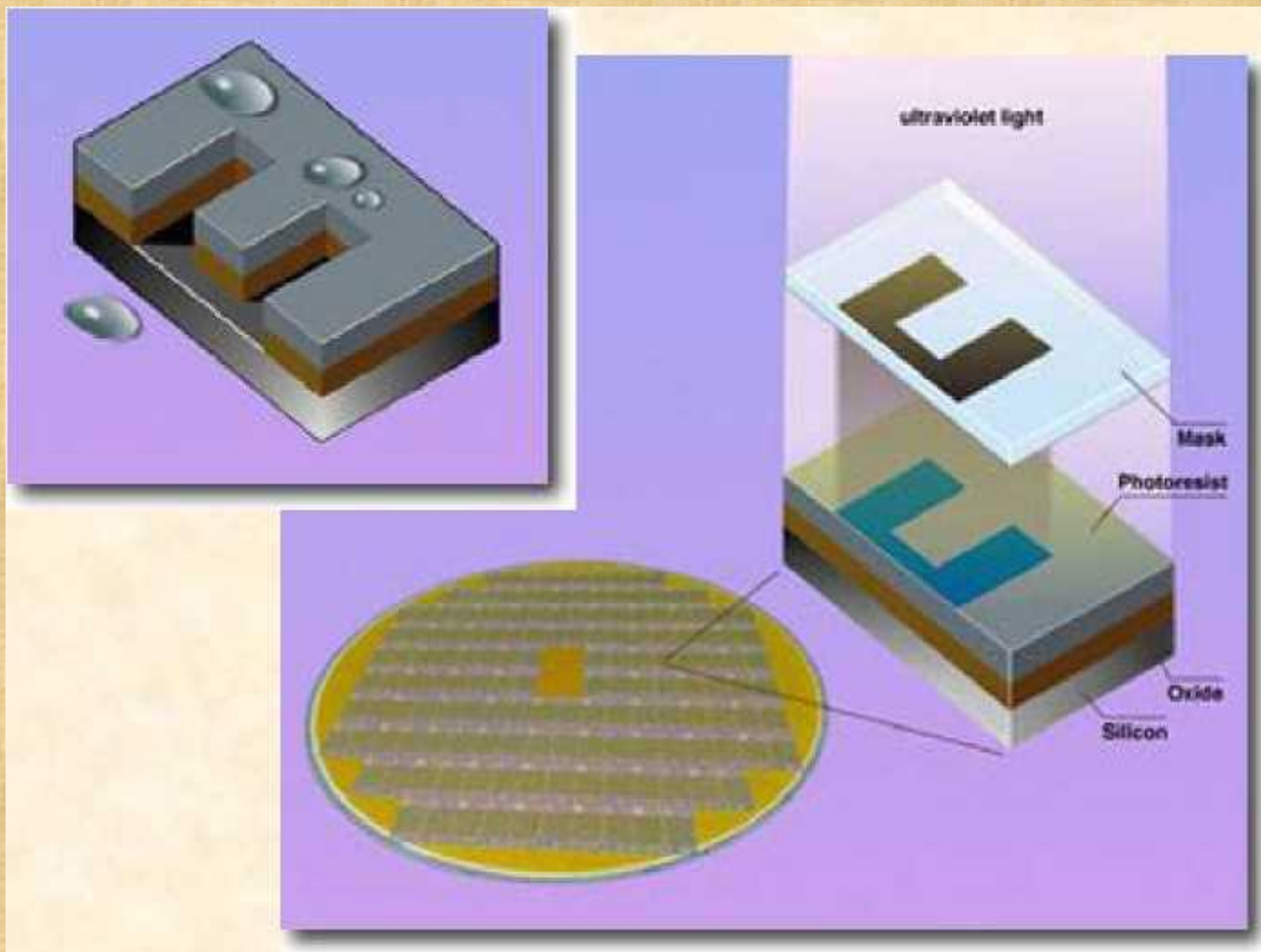
Защитное покрытие (фоторезистор) подвергается ультрафиолетовому воздействию через фотошаблон (маску) и оно переходит в нерастворимую фазу.



Фотошаблон (маска) выравнивается с подложкой до экспонирования.

## Проявление фоторезиста

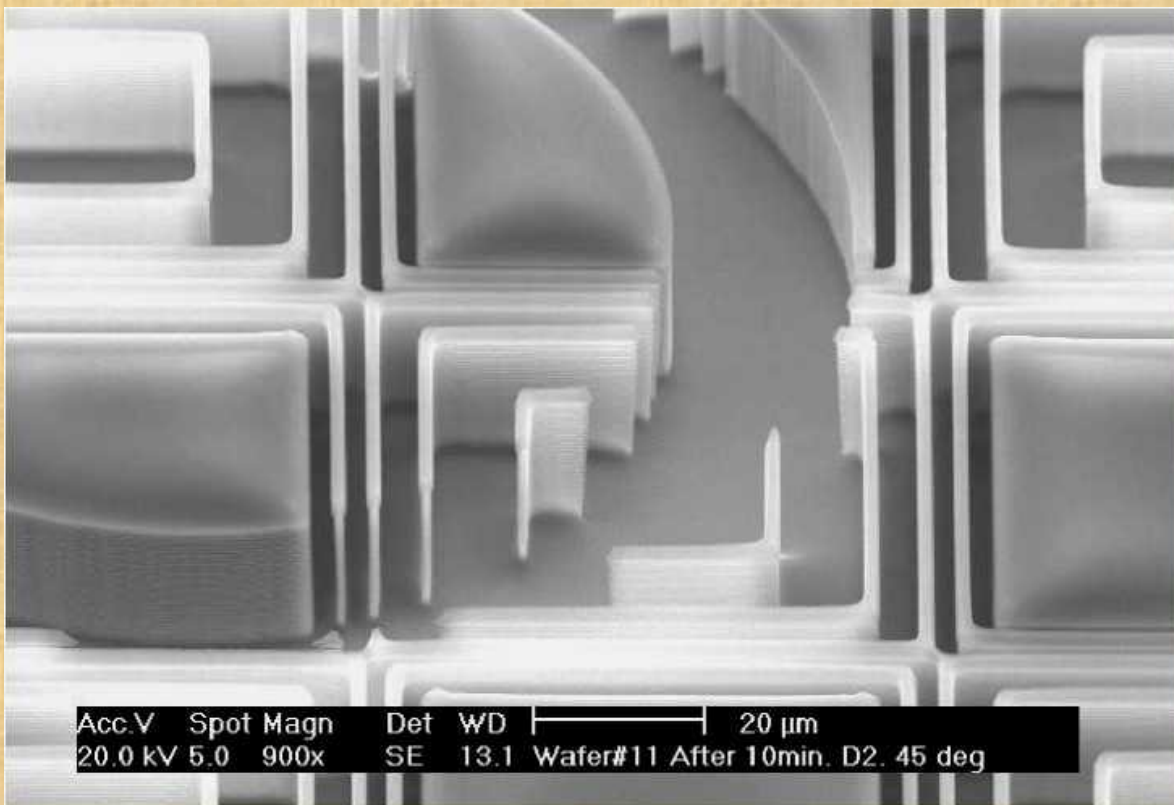
Происходит промывание (удаление) неэкспонированного фоторезистора в растворителе.



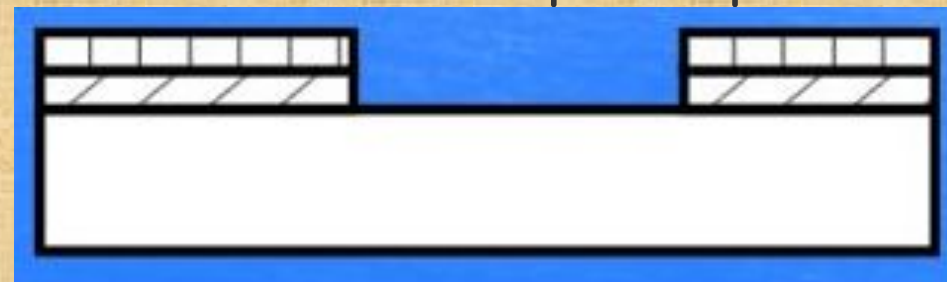
После проявления фоторезиста осуществляются два промежуточные этапа:  
1 - стабилизирующий отжиг для удаления остатков растворителя;  
2 - Контроль и исправление дефектов.

## Травление полупроводникового материала

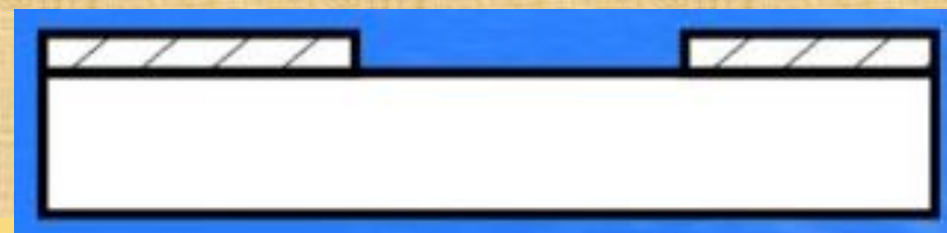
Происходит непосредственный перенос рисунка маски на поверхность полупроводниковой структуры



При этом, экспонированный нерастворимый фоторезистор защищает выбранные области во время травления.



Потом осуществляется удаление фоторезистора



## Проблемы фотолитографии

Хотя концепция фотолитографии проста, ее фактическая реализация очень сложная и дорогостоящая.

Это связано с тем, что:

- (1) трудно получить наноструктуры меньше 100 нм, из-за возникающих дифракционных эффектов,
- (2) маски должны быть идеально выровнены с рисунком на подложке,
- (3) плотность дефектов необходимо тщательно контролировать, и
- (4) фотолитографические инструменты являются очень дорогостоящими, варьирующимися в цене от десятков до сотен миллионов долларов

## Электронно-лучевая литография

В качестве альтернативы фотолитографии были разработаны методы электронно-лучевой литографии и рентгеновской литографии.

В случае электронно-лучевой литографии изображение записывается в полимерную пленку с помощью пучка электронов. Поскольку дифракционные эффекты в значительной степени уменьшаются из-за длины волны электронов, не происходит размытия изображения, и, следовательно, разрешение значительно улучшается. Однако метод электронного луча очень дорог и очень медленный.

В случае рентгеновской литографии дифракционные эффекты также минимизируются из-за короткой длины волны рентгеновских лучей, но обычные линзы не способны фокусировать рентгеновское излучение, а радиация разрушает большинство материалов, используемых для масок и линз.

## Другие способы литографии

Существуют способы литографии, в которых в место фотонов или электронов используются механические процессы такие как печать, тиснение и формование. Эти методы обычно называются методами мягкой литографии, потому что они связаны с использованием полимеров.

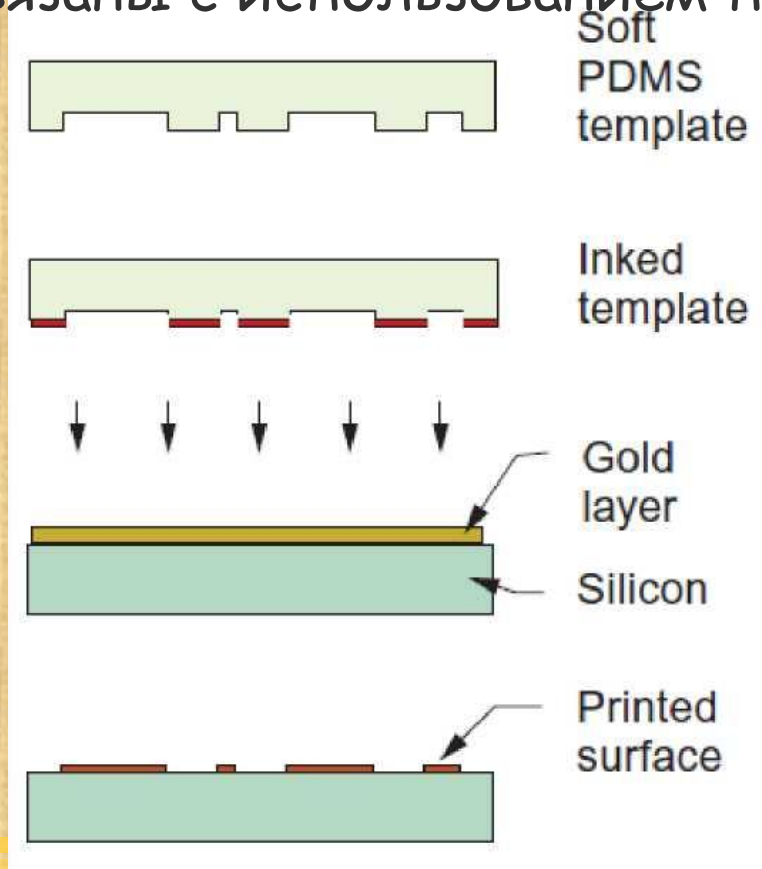
### метод микроконтактной печати

Химический прекурсор

полидиметилсилоксана (ПДМС) выливают и отверждают в каучуковую твердую матрицу, которая воспроизводит исходную картину.

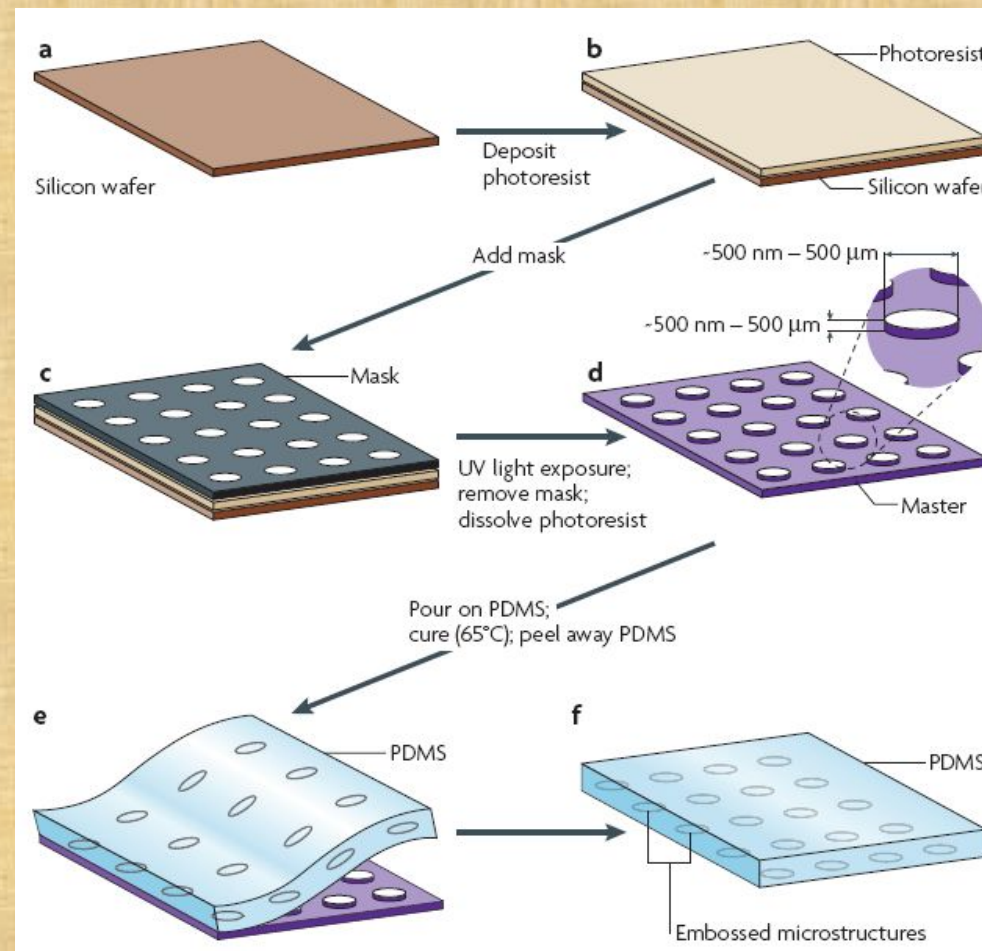
Штамм намачивается раствором, состоящим из органических молекул, а затем прессуется в тонкую пленку золота на кремниевой подложке.

Органические молекулы образуют самоорганизованный монослой на твердой поверхности, который воспроизводит рисунок с точностью около 50 нм.

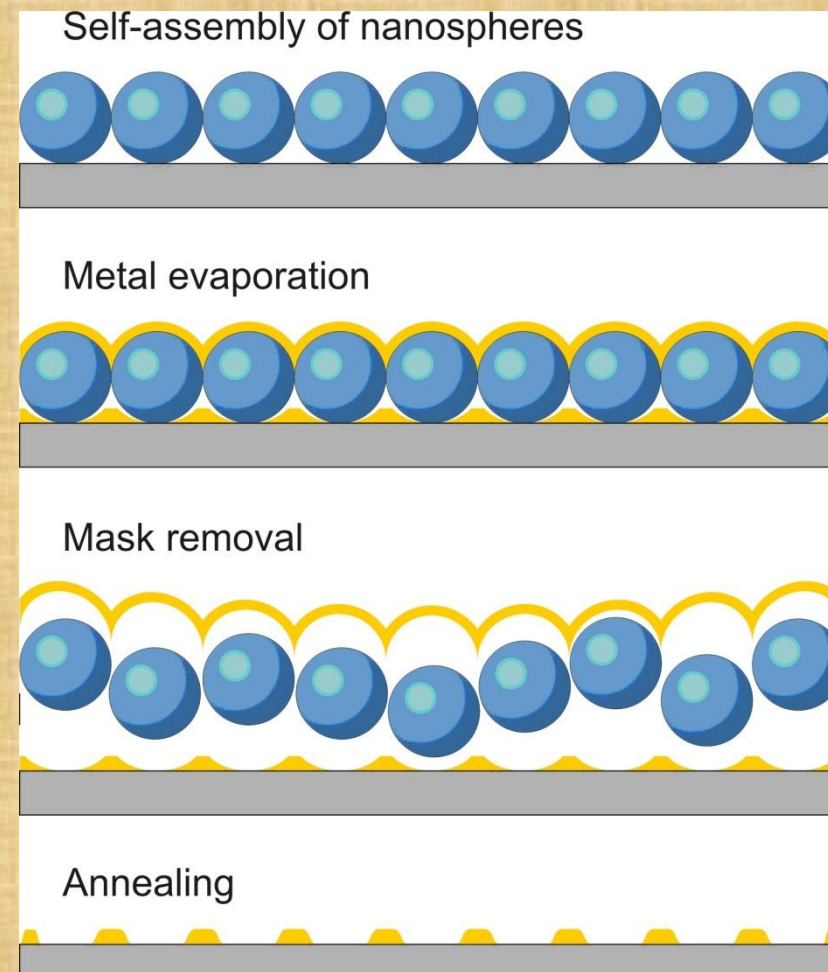
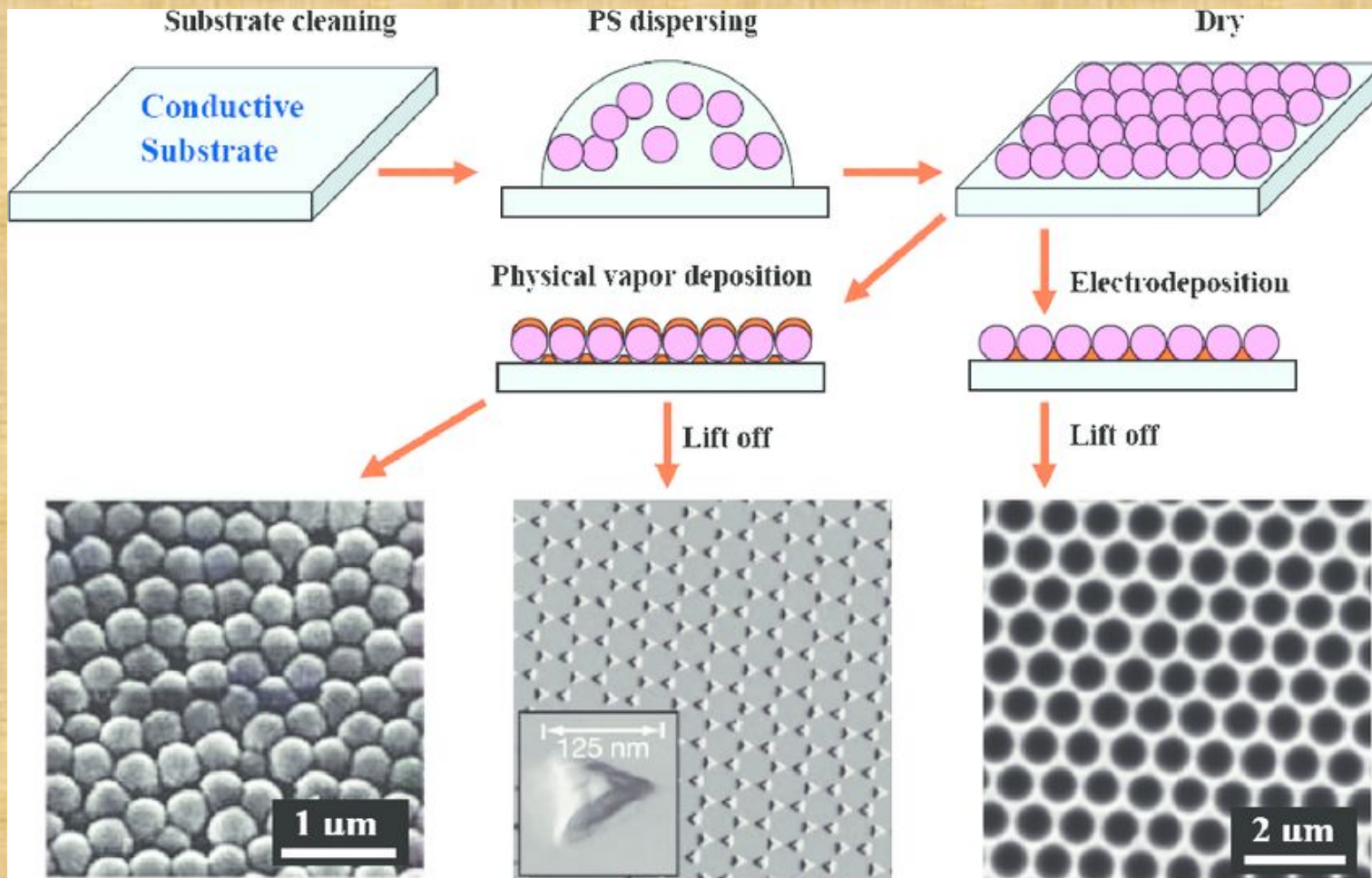


## Преимущества мягкой литографии

- После того, как мастер-шаблон готов специальное оборудование не требуется.
- Мягкие литографические методы способны производить наноструктуры в широком диапазоне материалов и могут печатать/формовать необходимое изображение на изогнутых и плоских поверхностях.



# Наносферная литография





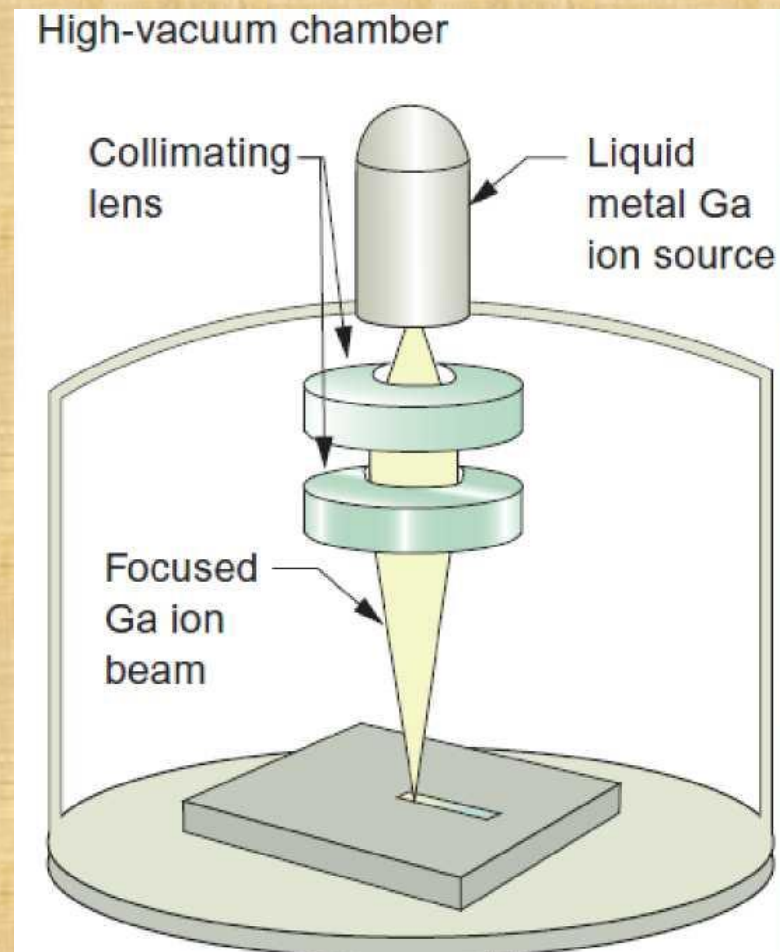
## Методы микрообработки

Метод обработки	Материалы, которые могут быть обработаны	Размер (допуск)	Позиционный допуск	Степень удаления материала, мкЗ/с
микрообработка	Металлы, полимеры	10 микрон (2 микрона)	3 микрона	10,000
Микро электроразрядная обработка (EDM)	Любые проводящие материалы	10 микрон (3 микрона)	3 микрона	2,500,000
Обработка электронным лучом (EBM)	Любые проводящие материалы	5 микрон (субмикрон)	1 микрон	100,000
Фемто-секундная лазерная обработка (LBM)	Любые материалы	1 микрон (субмикрон)	субмикрон	13,000
Фокусированная ионно-лучевая обработка (FIB)	Любые материалы	0.2 микрона (0.02 микрона)	0.1 микрона	0.5

## Фокусированная ионнолучевая обработка (ФИЛО)

ФИЛО обеспечивает наибольшее разрешение, позволяя создавать детали размером до 20 нм, но она очень медленная. В ФИЛО луч ионов галлия из жидкометаллического источника ионов ускоряется, фильтруется и фокусируется электромагнитными линзами, чтобы получить пятно размером 5-8 нм. Луч сканирует поверхность, содержащуюся в камере под высоким вакуумом. Высокоэнергетические ионы взрывают атомы с поверхности, что позволяет очень просто разрезать прорезы и каналы или создавать более сложные 3D формы.

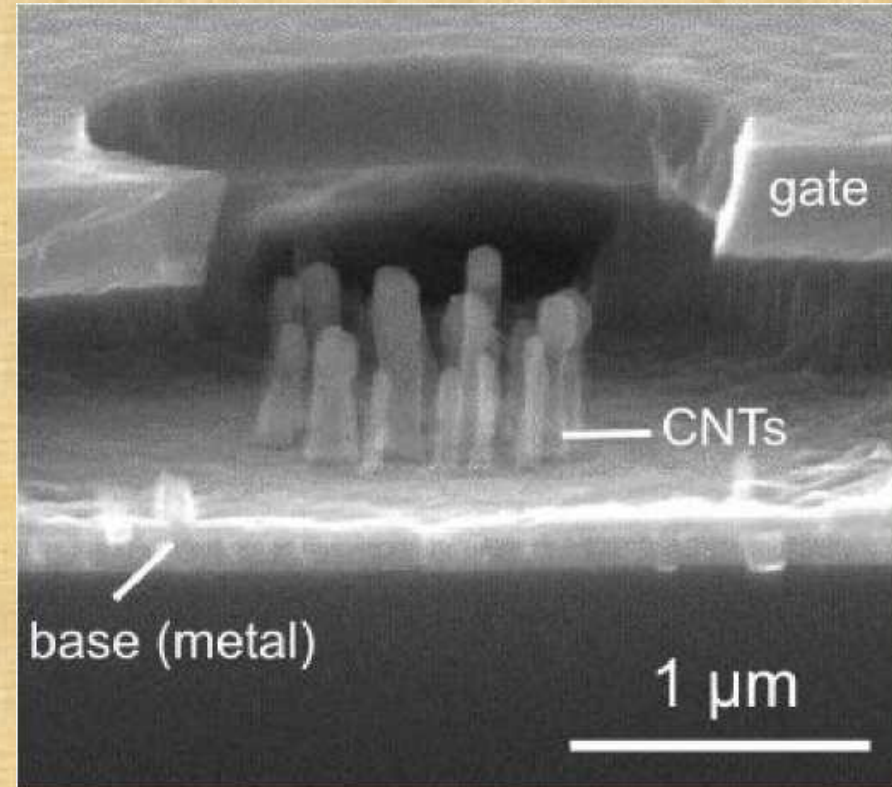
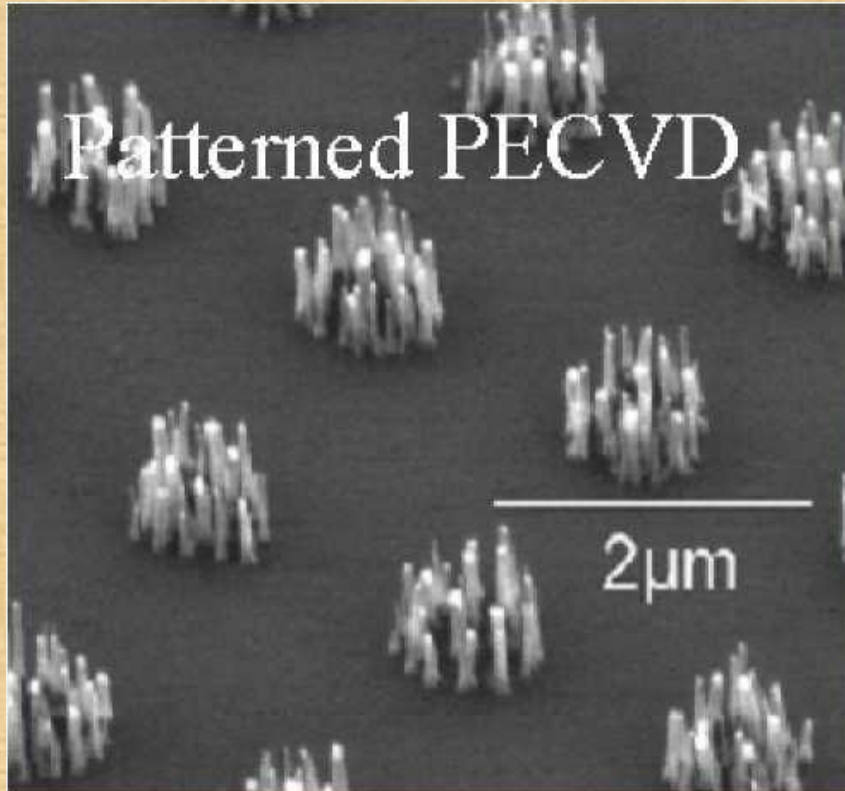
Вторичные электроны выделяются при вытеснении поверхностных атомов ионами галлия. Они могут использоваться для изображения поверхности, что позволяет наблюдать и контролировать процесс обработки по мере его возникновения. Двухлучевые ФИЛО имеют дополнительную электронную пушку, которая используется для альтернативного способа визуализации. Точность очень высокая



# Методы синтеза наноматериалов (I)

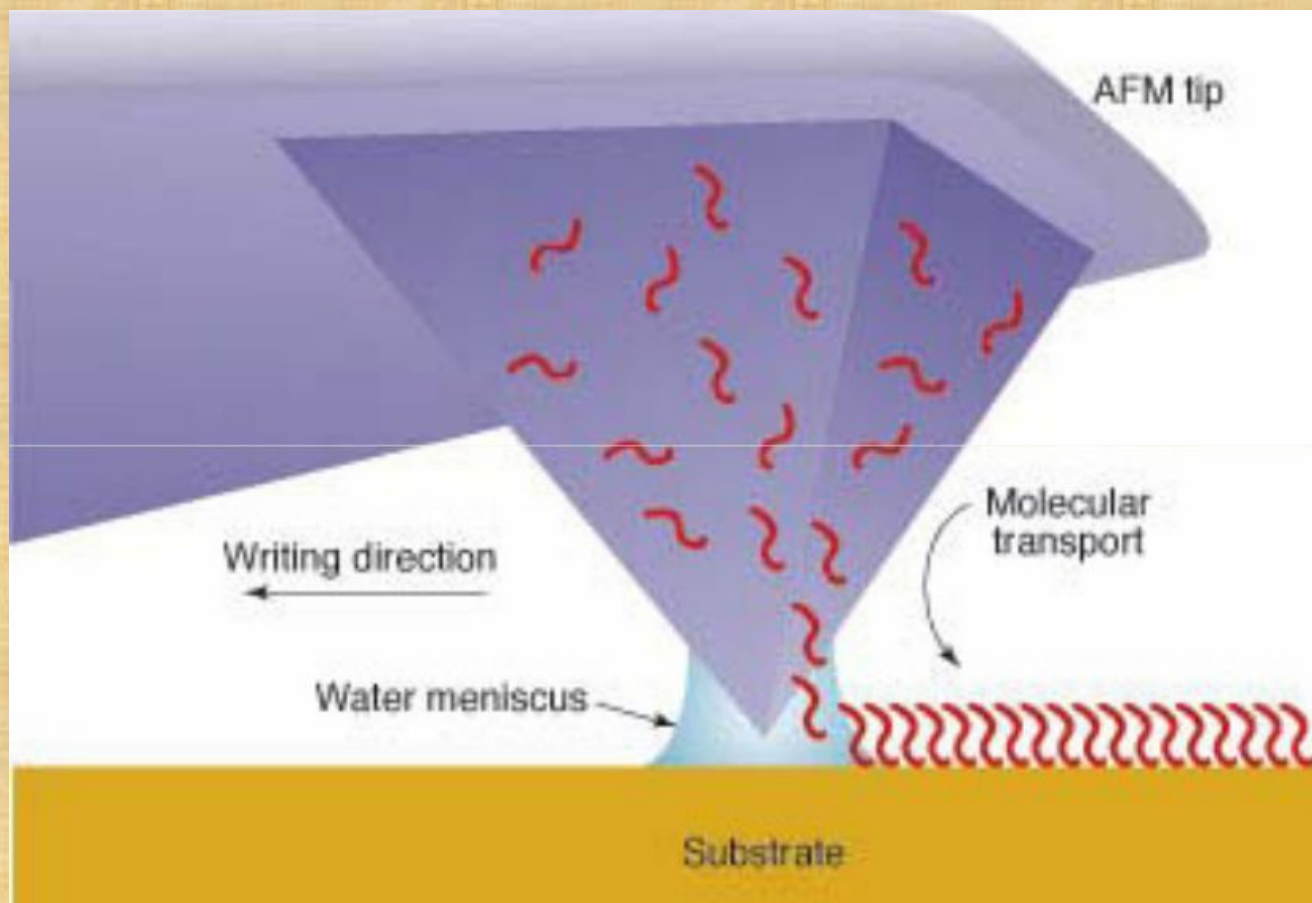
1. Как получить наноструктуры?
2. Метод "сверху вниз"
3. Метод "снизу вверх"

## Рост и узоробразование



Наномасштабные структуры и микромасштабные структуры легко формируются с использованием методов «сверху вниз» и «снизу вверх». Это дает нам хороший шанс для интегрирования методов.

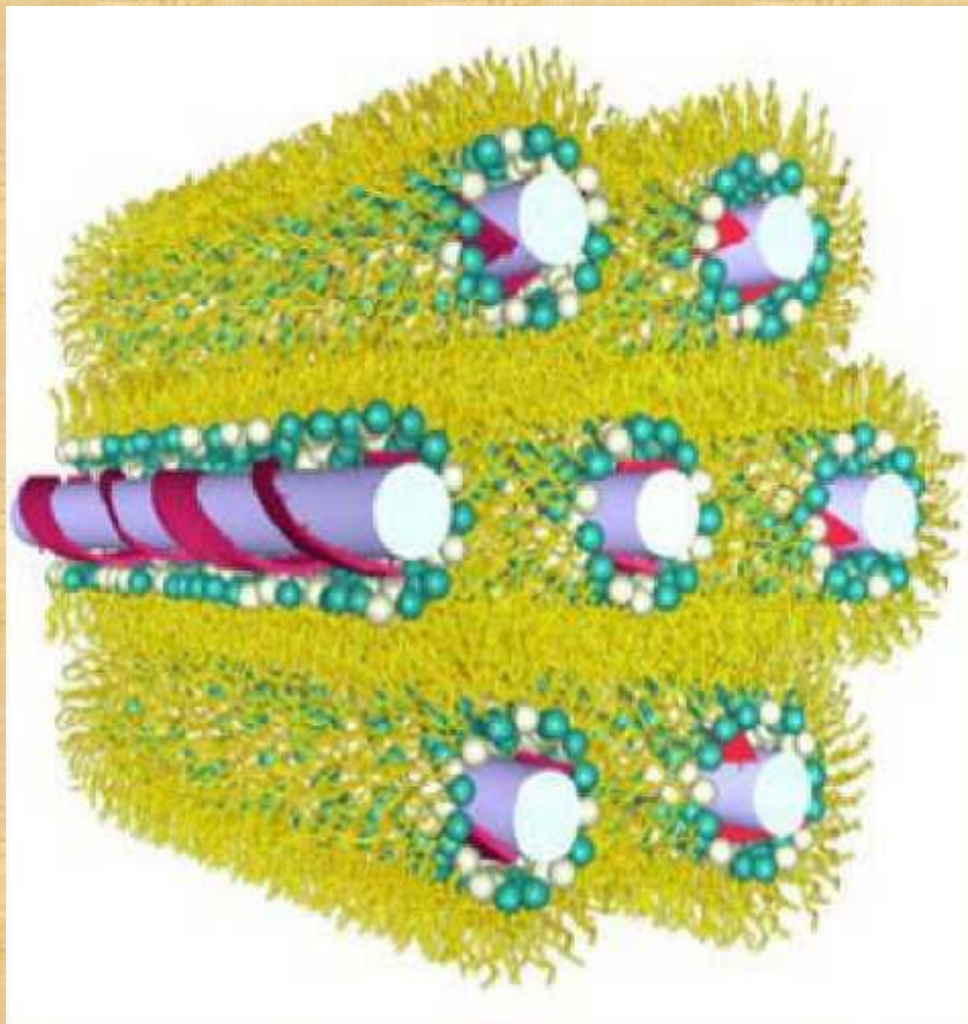
## Методы снизу вверх



1. Высокоточные силовые приводы перемещают атомы из места на место
2. Микронаконечник чеканит или печатает материалы
3. Электронные (или ионные) пучки перемещаются прямо по поверхности

1. Химические реакторы создают условия для особого роста материалов
2. Биологические материалы иногда используются для содействия процессу
3. Материалы собираются для их интеграции в структуре.

## Молекулярная самосборка

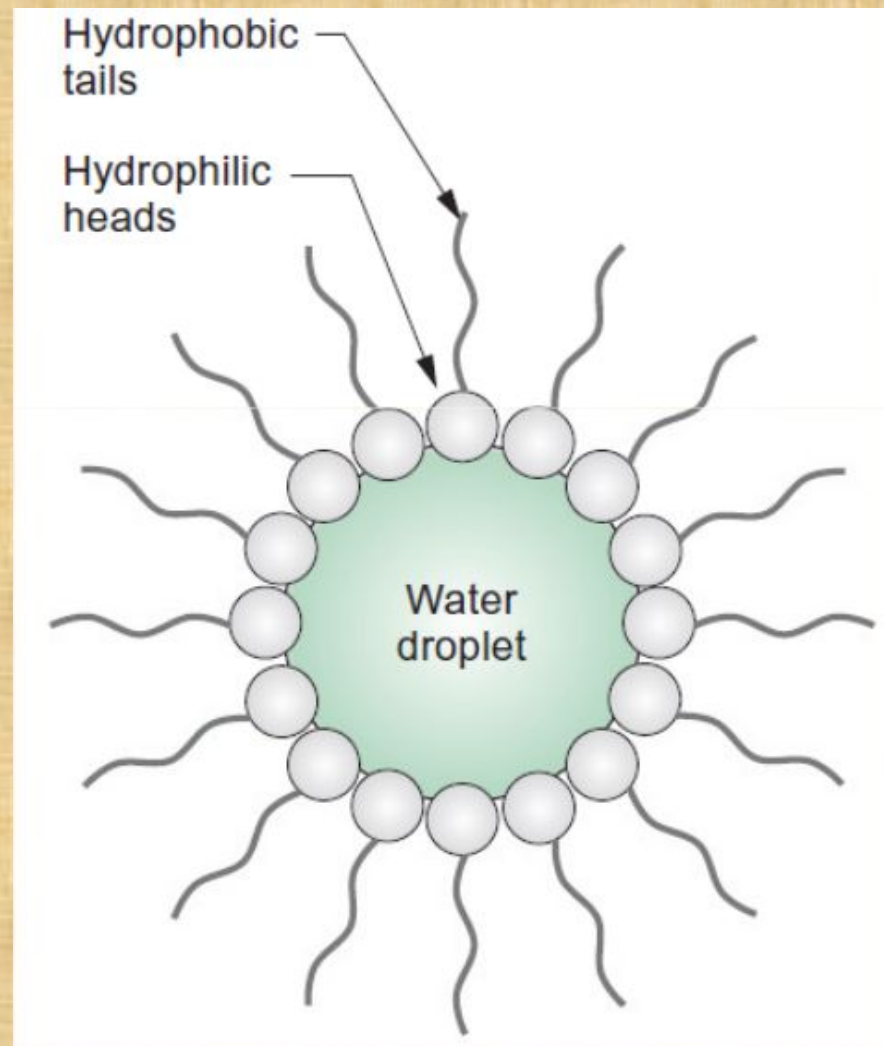
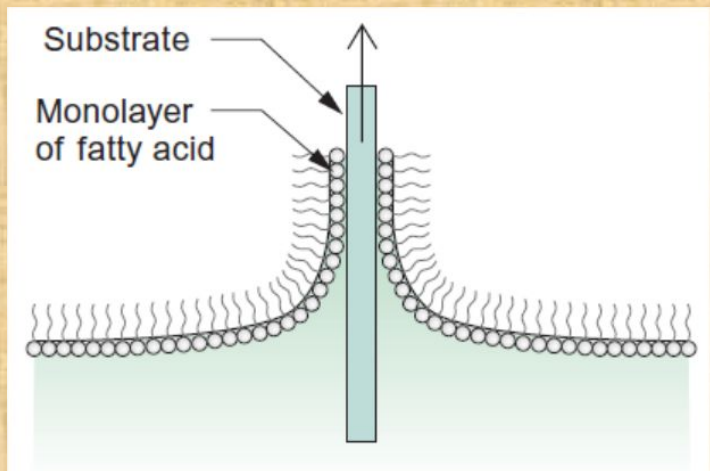
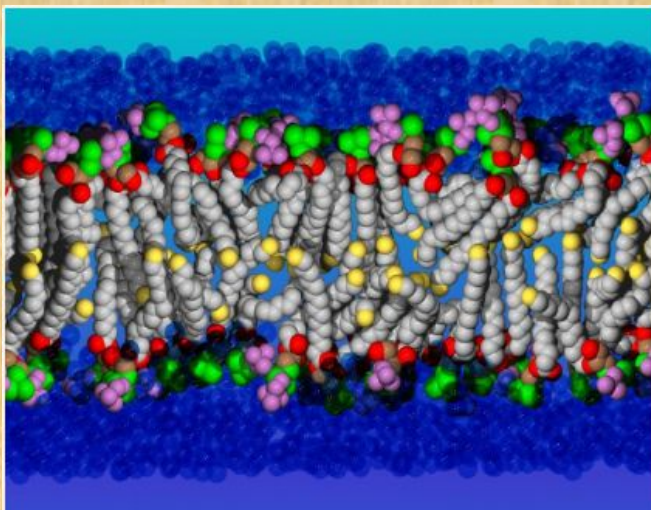


Проволки из политиофен

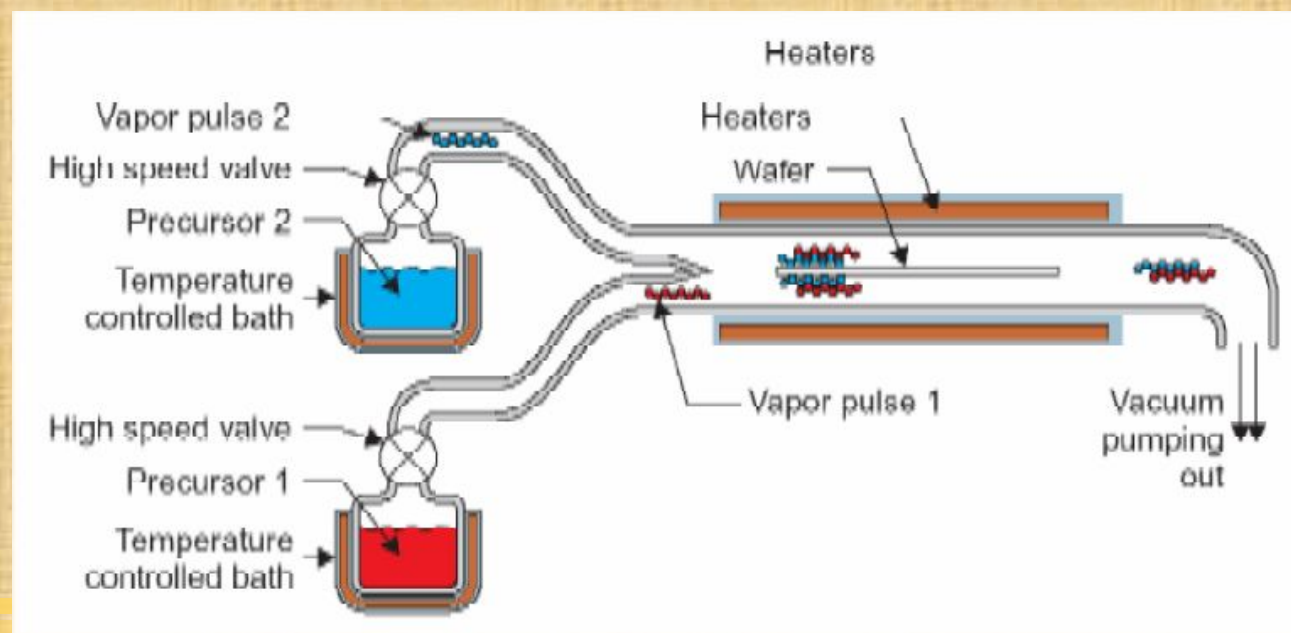
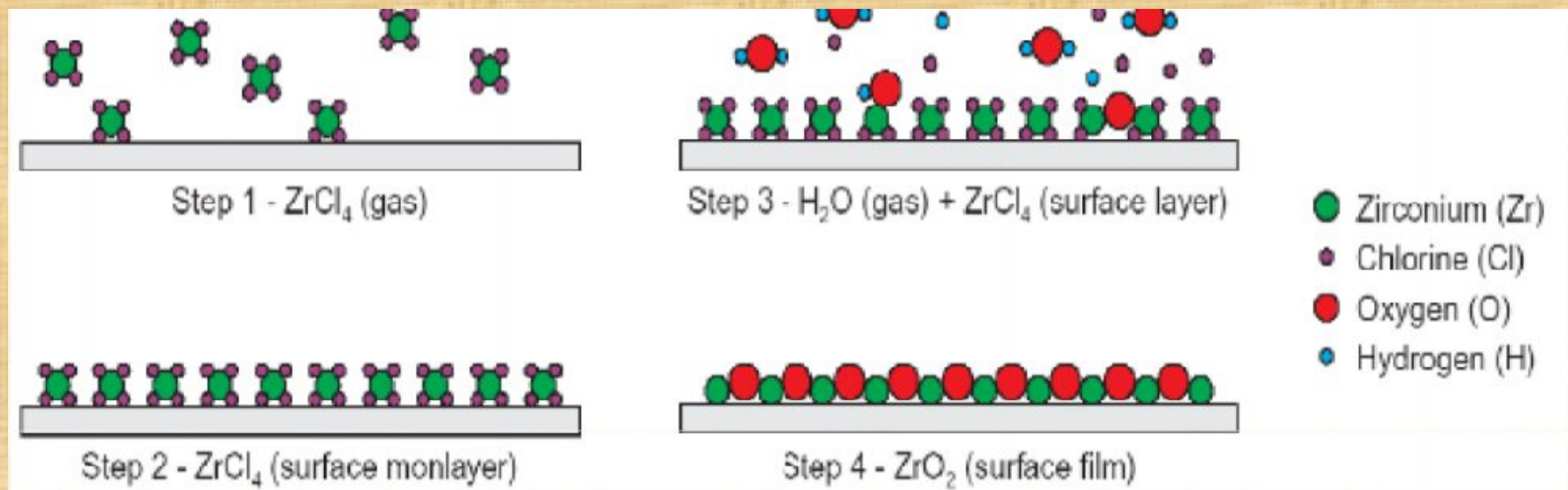
*Природа использует самосборку в едва различимых процессах; по сути, весь природный мир - самосборная система.*

- Спонтанная организация молекул в стабильные, имеющие четко структуру определенных агрегатов (в наномасштабе).*
- Молекулы могут переноситься на поверхности через жидкости для образования самосборных однослоев.*

# Примеры самосборных систем



# Нанесение атомного слоя

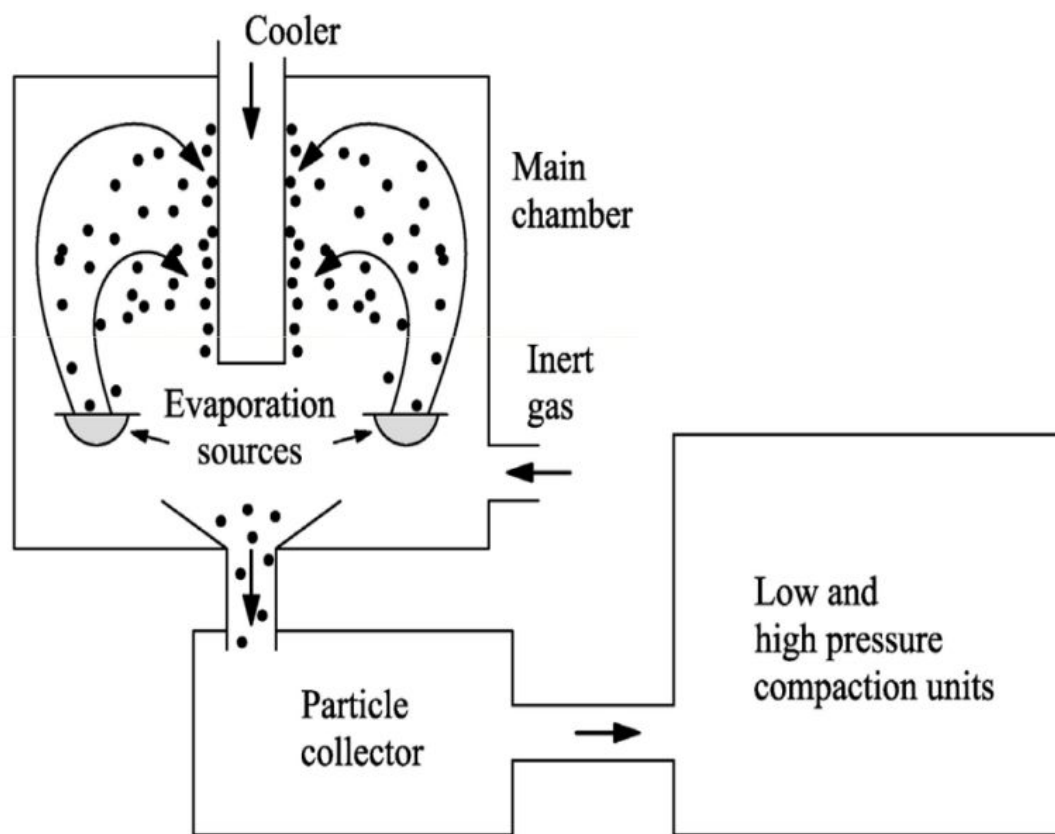




## Способы получения 0D структур

- Нанокластеры изготавливаются либо **газофазными**, либо **жидкофазными процессами**.
- Наиболее распространенными из них являются **инертно газовая конденсация** и инертно газовое расширение.
- Жидкофазные процессы используют поверхностные силы для создания наноразмерных частиц и структур. Существуют множество видов этих процессов: ультразвуковая дисперсия, золь-гель-методы и методы, основанные на самосборке.

## Конденсация наночастиц в инертном газе



Процесс конденсации в инертном газе является одним из наиболее известных и простых способов получения наночастиц

Неорганический материал испаряется в вакуумной камере, в которую периодически вводят инертный газ (обычно аргон или гелий). Как только атомы кипят, они быстро теряют свою энергию, сталкиваясь с инертным газом. Пар охлаждается быстро и конденсируется для образования наночастиц с размерами в диапазоне 2-100 нм, которые собираются на стержни, охлажденные жидким азотом.

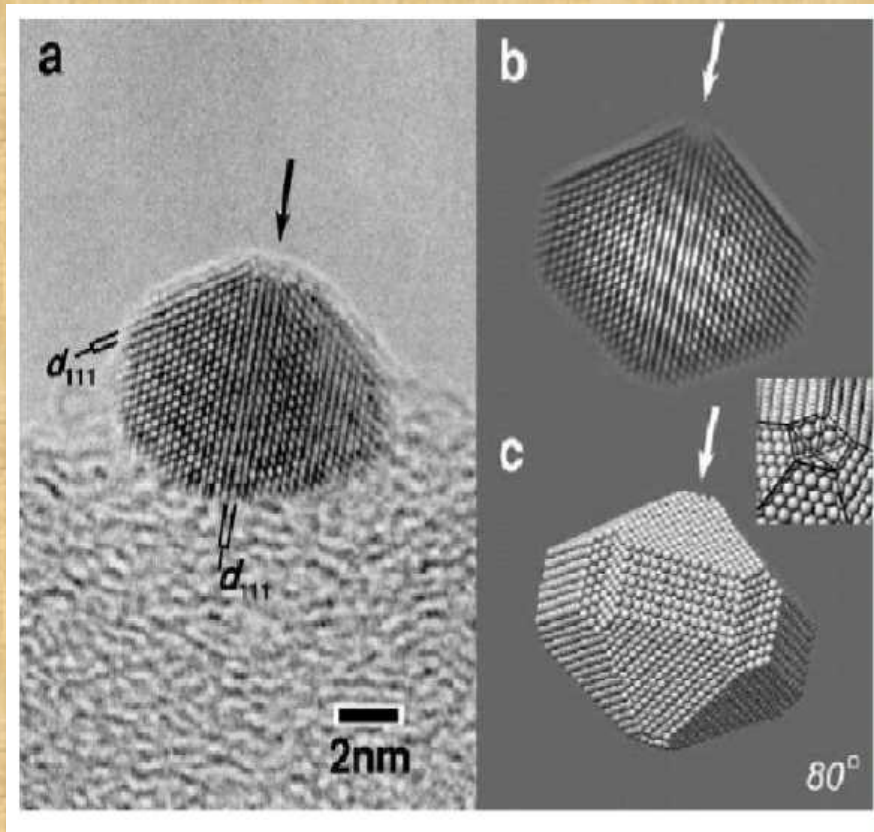
## Конденсация наночастиц в инертном газе

Материал (зачастую металлический) выпаривают из нагретого металлического источника в камеру, которая предварительно была вакуумирована примерно до  $10^{-7}$  торр и снова заполнена инертным газом до низкого давления.

Металлический пар охлаждается при столкновении с атомами инертного газа, перенасыщается и затем гомогенно образует ядро. Размер частиц обычно находится в диапазоне 1-100 нм и может регулироваться изменением давления инертного газа.

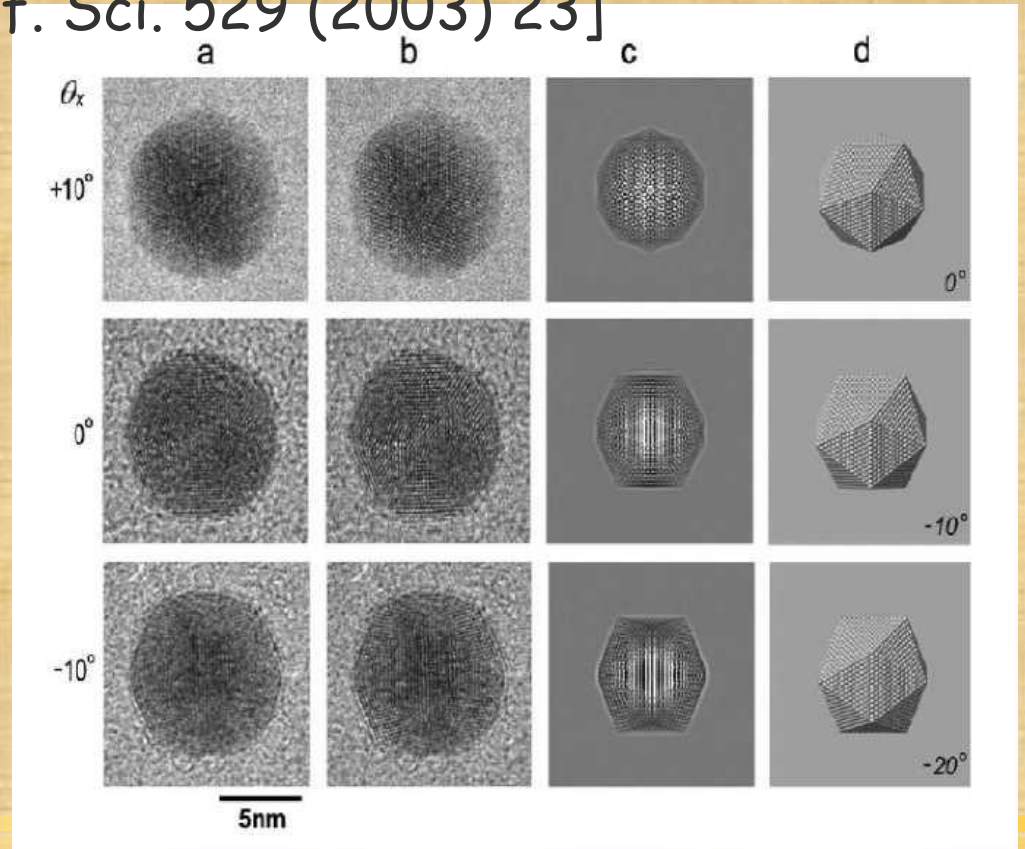
В конечном счете, частицы собираются и могут быть уплотнены (спеченные) для получения плотного наноматериала.

# Наночастицы, полученные конденсацией в инертном газе

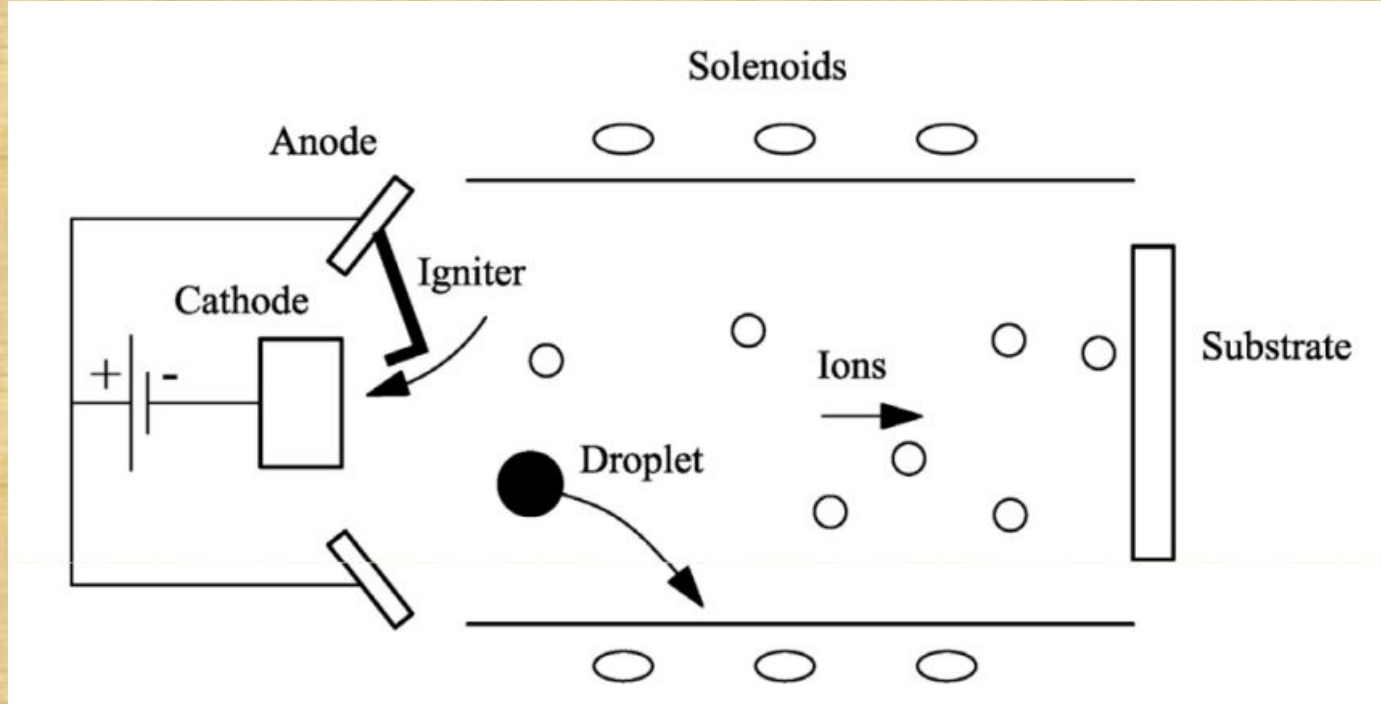


Икосаэдрические золотые наночастицы, полученные при конденсации в инертном газе гелия и осажденные на аморфной углеродной пленке [К. Кога, К. Сугавара, *Серф. Sci.* 529 (2003)

Декаэдрические золотые наночастицы, полученные при конденсации в инертном газе гелия и осажденные на аморфной углеродной пленке [К. Кога, К. Сугавара, *Surf. Sci.* 529 (2003) 23]



## Синтез на основе плазмы

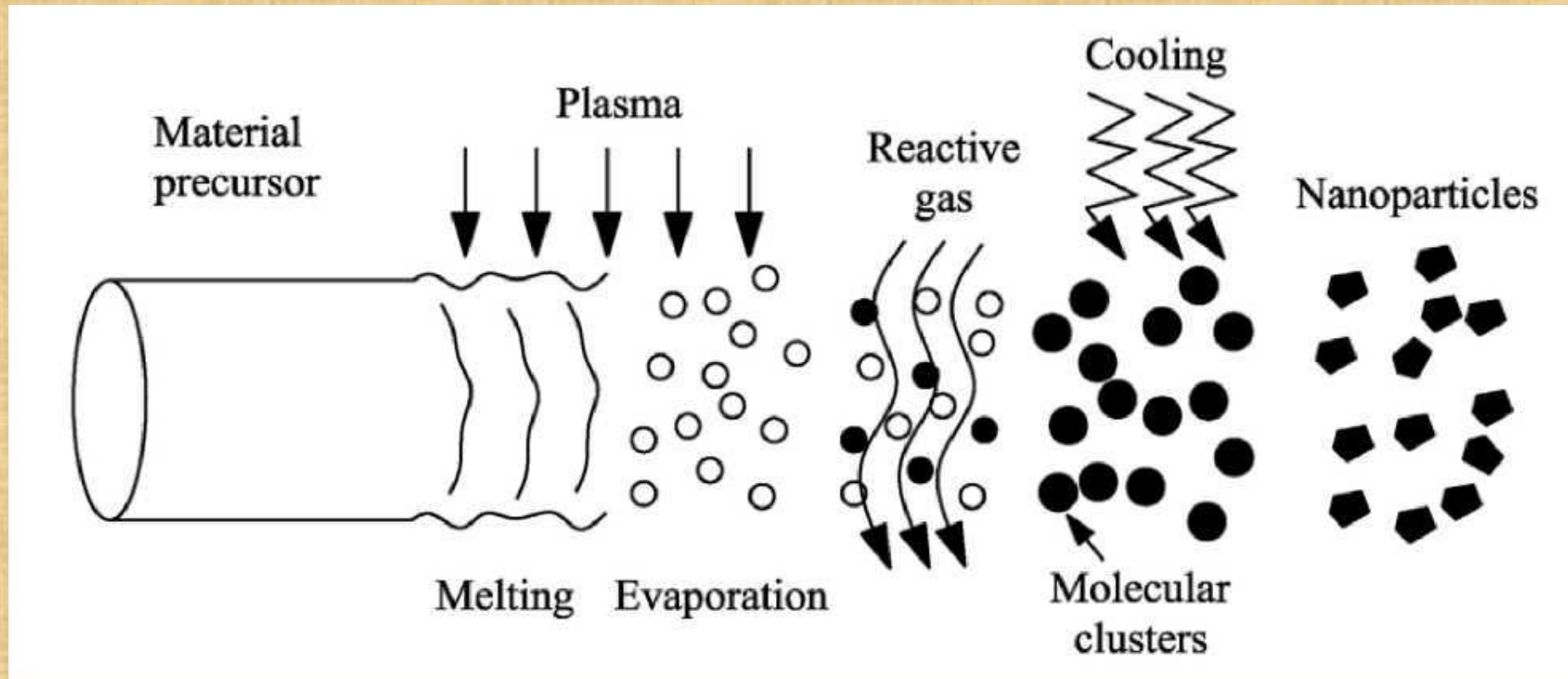


Вакуумное дуговое осаждение является хорошо известным процессом получения тонких пленок и наночастиц. Этот метод включает в себя инициирование дуги путем контактирования катода, изготовленного из материала-мишени. Поджигатель прикрепляется к аноду для создания низковольтной и высокоамперной самоподдерживающейся дуги.

Дуга выбрасывает ионы и капли материала из небольшой области на катоде. Кроме того, ионы ускоряются к подложке, в то время, как любые большие капли отфильтровываются перед осаждением.

## Конденсация пар

Одним из выдающихся достижений в области плазменной обработки для синтеза наночастиц является разработанный процесс конденсации пар. Материал-прекурсор помещают в рабочую камеру со стабильной дугой. Камера заполнена реактивным газом, который ионизируется, затем формируются молекулярные кластеры и охлаждаются для получения наночастиц.



## Методы получения 1D и 2D наноструктуры

Технология получения 1D стержне подобных наноструктур в жидкофазном процессе аналогична способу производства наночастиц.

Методы CVD были адаптированы для создания 1D нанотрубок и нанопроволок. Каталитические наночастицы используются для зарождения нуклеации.

Нанопроволоки других материалов, таких как кремний (Si) или германий (Ge), выращиваются методами пара-жидкость-твердое.

## Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

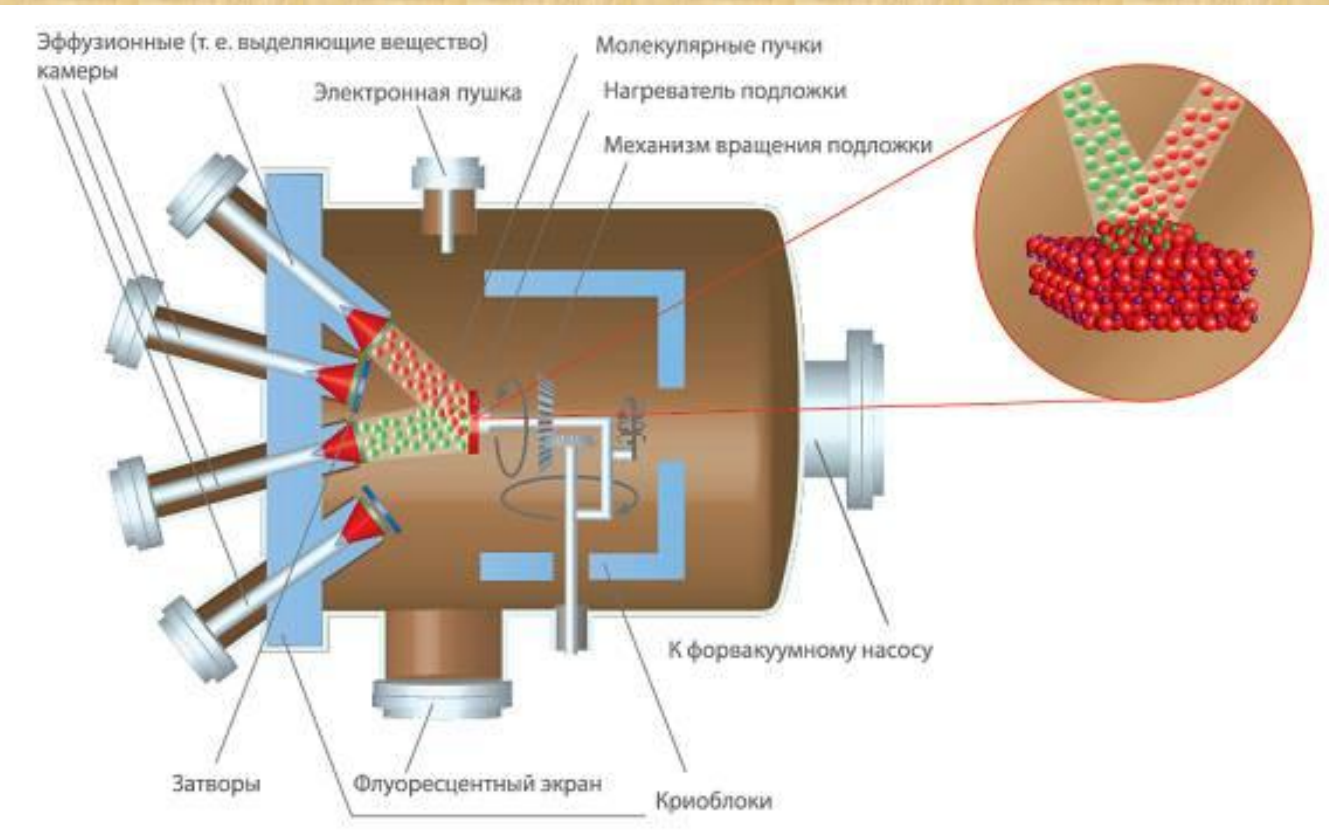


МЛЭ - наращивание на подложке монокристаллических слоев полупроводниковых веществ, заключающееся в осаждении испаренных компонентов на нагреваемую монокристаллическую подложку с одновременным взаимодействием между ними.



## Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

Машина для Молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) или молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) представляет собой сверхвысокоточный и ультрачистый испаритель в сочетании с набором инструментов *in-situ*, таких как оже-спектроскопия и/или дифракция быстрых электронов, для определения характеристик осажденных слоев во время их наращивания.



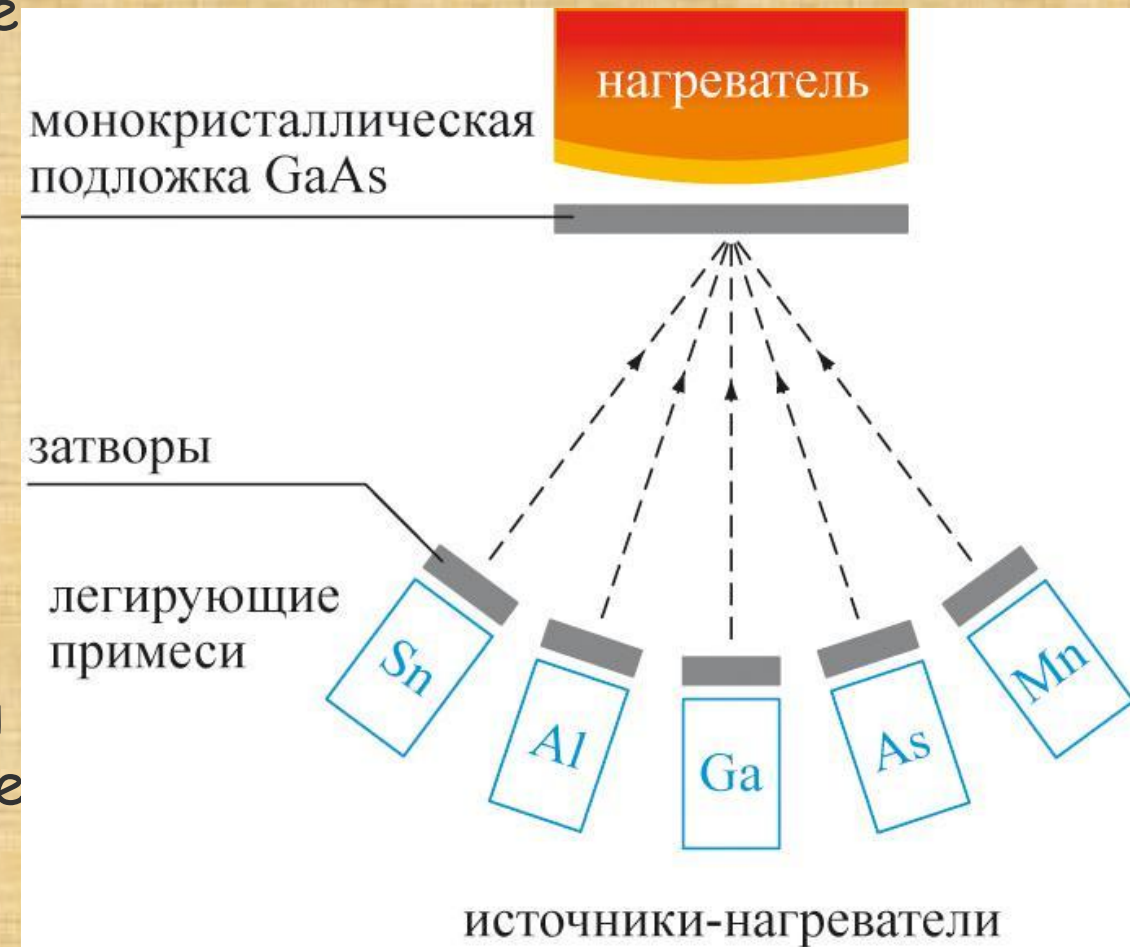
Принципиальная схема системы осаждения тонких пленок с помощью Молекулярно-лучевой эпитаксии (адаптирована из *Nanoscale Science and Technology*, Eds R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, John Wiley & Sons Ltd, 2005).

## Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

В МЛЭ ультрачистые твердые элементы, такие как галлий и мышьяк, нагреваются в отдельных тиглях до тех пор, пока они не начнут медленно испаряться. Затем испаряющиеся элементы конденсируются на подложке, где они реагируют друг с другом. Например, можно образовать монокристалл арсенид галлия при использовании галлия и мышьяка.

Термин «пучок» означает, что испаренные атомы не взаимодействуют друг с другом или с любыми другими газами в вакуумной камере до тех пор, пока они не достигли подложки.

При этом подложка вращается для обеспечения равномерного роста кристалла по ее поверхности. Путем управления механическими затворами перед тиглями можно контролировать, какой полупроводник или металл наносится.



## Важное в МЛЭ

Медленная, но хорошо контролируемая скорость осаждения от 1 до 300 нм в минуту

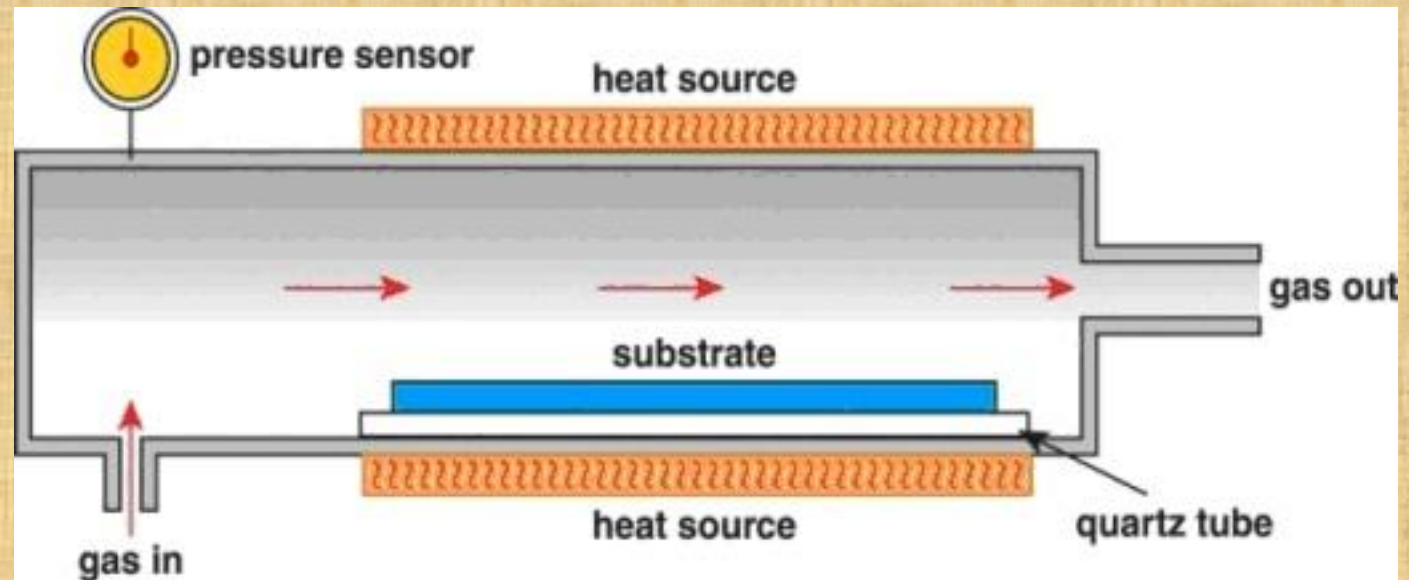


Поскольку затворы можно быстро переключать, по сравнению со скоростью, с которой наносится материал, можно выращивать очень тонкие слои с очень острыми поверхностями.

Источники материалов могут быть как твердыми, так и газообразными, а в установке МЛЭ обычно имеются несколько источников, затворы которых могут контролироваться для создания многослойной гетерогенной структуры. Используя эту технику, можно получать: полупроводниковые квантовые ямы, суперрешетки, квантовые проволоки, а также металлические или магнитные многослойные слои для различных применений.

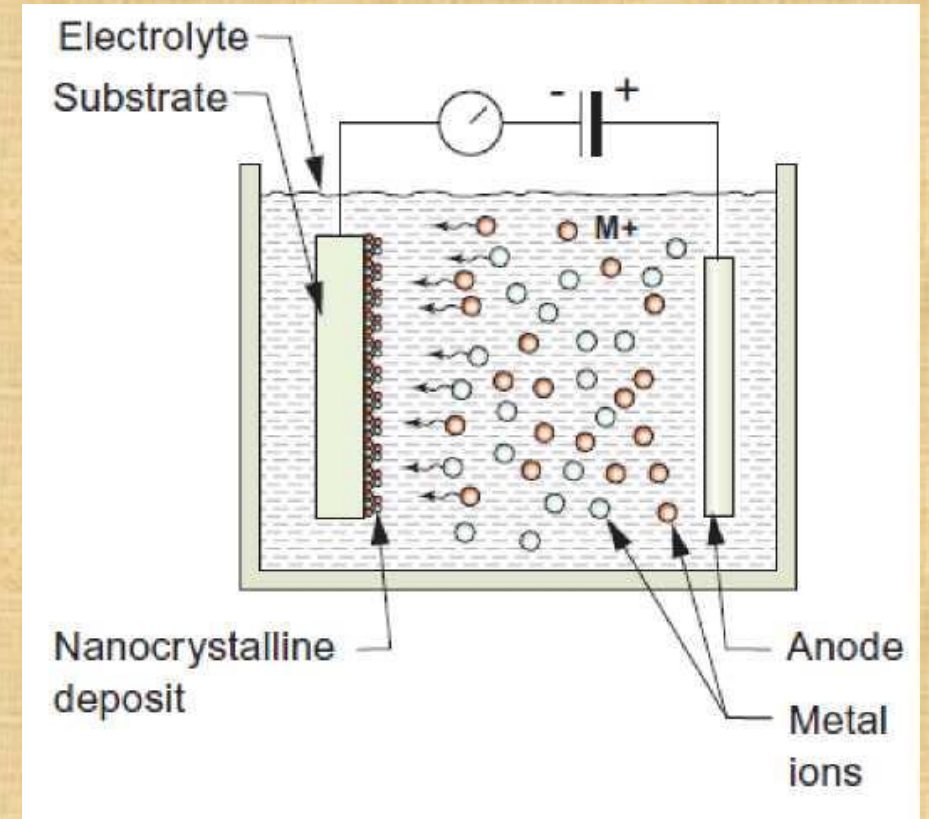
# Осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы

Метод химического осаждения из газовой фазы путём термического разложения (пиролиза) металлоорганических соединений для получения материалов (металлов и полупроводников), в том числе, путём эпитаксиального выращивания.

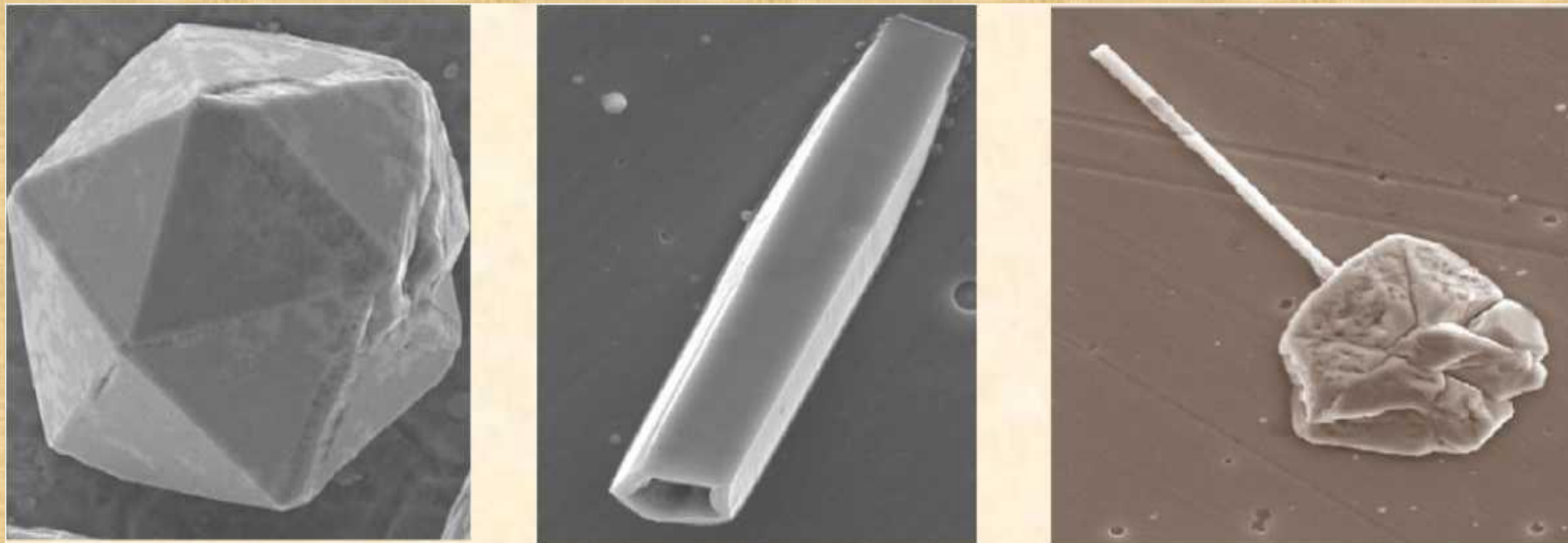


# Электроосаждение

- Электроосаждение - это давний способ осаждения слоев металла на проводящую подложку.
- Ионы в растворе осаждаются на отрицательно заряженный катод, со скоростью, которая измеряется током во внешней цепи.
- Процесс относительно дешевый и быстрый и позволяет получать сложные формы. Толщина слоя зависит от плотности тока и времени течения тока.
- Осажденный материал можно отделить от субстрата, если материал субстрата можно растворить.



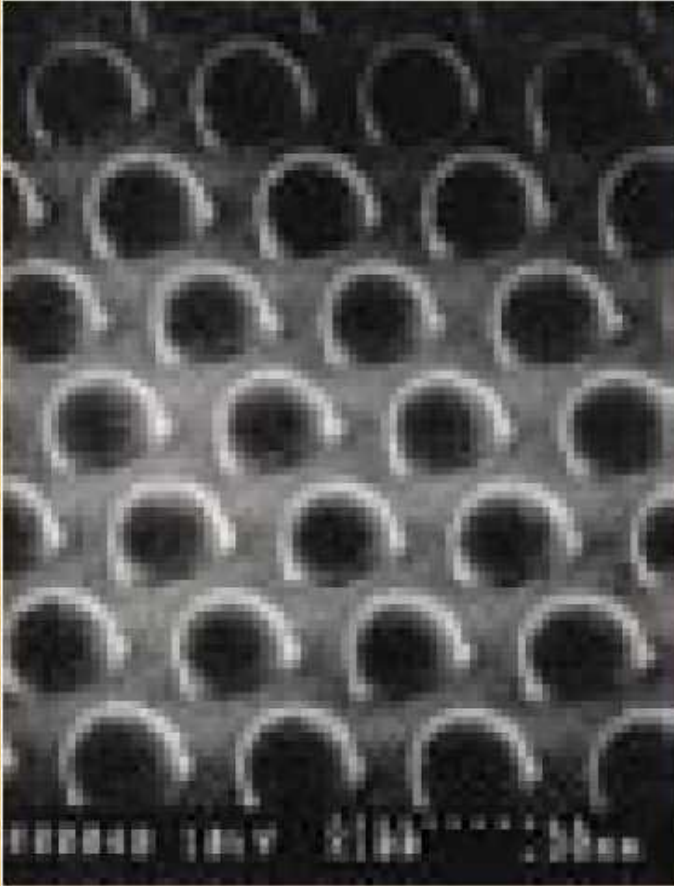
## Электроосаждение



Икосаэдрические микрочастицы, пятиугольные микротрубочки и нитевидные кристаллы, полученные в процессе электроосаждения меди.

Электродепозиции индуцируют химические реакции в водном растворе электролита с помощью приложенного напряжения, например, этот процесс использует электрический ток для покрытия электропроводящего объекта относительно тонким слоем металла. Этот метод относится к осаждению наноструктурированных материалов, включая оксиды металлов.

## Электроосаждение и микроэлектроника



Изготовленные  
электроосажденные  
соединения чипа

Электроосаждение (ЭД) используется сейчас для создания сложных электрических соединений в компьютерных чипах.

Ключевая концепция заключается в том, что электроосажденные материалы растут из проводящей подложки наружу, а геометрию роста можно контролировать с помощью изолирующей маски (так называемое электроосаждение маски).