

5-я лекция

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В технологиях получения наноматериалов используют 2 подхода. Эти подходы принято называть технологиями «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

- Нанотехнологии типа «снизу-вверх» (англ. «bottom-up» nanotechnology) – технология получения наноструктурированных материалов, в которой реализуется образование наночастиц из атомов и молекул, т.е. достигается укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера. Этот процесс в основном происходит путем самосборки или каталитических химических реакций. Они распространены в биологических системах и их можно увидеть на каждом шагу в живой природе. Например, при помощи биологических катализаторов – ферментов аминокислоты собираясь в последовательность формируют живую ткань.
- Нанотехнологии типа «сверху-вниз» (англ. «top-down» nanotechnology) – технология получения наноструктурированных материалов, в которой нанометровый размер частиц достигается с помощью измельчения крупных частиц, порошков или зерен твердого тела. Наглядным примером может служить процесс литографии.

ЛИТОГРАФИЯ

Метод литографии является самым распространенным процессом для получения наноструктур (в переводе от греческого «lithos» - камень и «grapho» - пишу, рисую, что дословно означает «пишу на камне».).

Типичные технологические шаги процесса литографии таковы:

- (1) очистка подложки;
- (2) формирование маски из резиста: нанесение на подложку, сушка;
- (3) совмещение, экспонирование;
- (4) проявление;
- (5) травление;
- (6) снятие резиста.

Резисты (англ. resist – сопротивляться, препятствовать) – это органические многокомпонентные полимерные композиции, чувствительные к воздействию какого-либо высокоэнергетического излучения (оптического, рентгеновского, потока ионов или электронов). Резисты применяются для формирования заданного рельефа на поверхности пленки и ее защиты от воздействия травителей. Их наносят на поверхность подложки в растворенной форме, а затем высушивают.

Так как тип используемого воздействия во многом определяет схему всего литографического процесса, включая материалы и схемы оптических систем, требования к маскам, подложкам и т.д., классификацию литографических методов обычно проводят именно по этому параметру. Различают следующие методы литографии:

- Оптическая литография;
- Электронно-лучевая литография;
- Ионно-лучевая литография;
- Литография без применения излучения (печатная литография).

Оптическая литография получила наиболее широкое распространение ввиду ее широкого использования для изготовления полупроводниковой вычислительной техники. Этот метод основывается на облучении резиста квантами света с длиной волны от 1 до 1000 нм.

Электронная литография может выполняться путем последовательной передачи топологического рисунка на слой резиста сфокусированным единичным электронным лучом или путем одновременной проекции всего рисунка. То же можно сказать и об ионной литографии.

Методы оптической литографии также классифицируют по применяемой схеме контроля освещенности: различают схемы с различным взаимным расположением маски и резиста, а также схемы проектирования с использованием дополнительных оптических систем. Таким образом, выделяют схемы контактной, бесконтактной и проекционной литографии.

В первом случае, т.е. в контактной оптической литографии маска непосредственно контактирует с резистом. При подобном расположении маски и образца разрешающая способность литографической схемы, определяемая как минимальный размер освещенной области, пропорциональна $\sqrt{d \cdot \lambda}$, где d - толщина резиста, а λ - длина волны используемого излучения. Однако при многократном использовании одной и той же маски ее качество значительно ухудшается. Решением проблемы может служить бесконтактная литография, при которой между нанесенным резистом и маской оставляется зазор. Это позволяет увеличить срок службы отдельной маски, однако за счет зазора уменьшается разрешающая способность литографической схемы, так как минимальная толщина одной линии пропорциональна $\sqrt{(d + g) \cdot \lambda}$, где g - зазор между резистом и маской. Например, для длины волны 400 нм и толщины резиста 1 мкм разрешающая способность контактной литографии составляет 600 нм, тогда как зазор между маской и образцом в 10 мкм приводит к ухудшению разрешающей способности до 2 мкм.

Ввиду недостатки каждого из вышеуказанных методов в настоящее время наиболее широкое применение получила проекционная литография. В этой схеме рисунок отображается на резист не путем затемнения подложки маской, а непосредственно проектируется на него с помощью фокусирующей оптической системы. Таким образом, с одной стороны удается увеличить срок службы маски по сравнению с методом контактной литографии путем исключения возможности соприкосновения маски с подложкой, а с другой – добиться увеличения разрешающей способности по сравнению с бесконтактной схемой.

ЭПИТАКСИЯ

Как было сказано выше, технология «снизу-вверх» сводится к получению наноразмерного объекта путем сборки из отдельных атомов и молекул. В большинстве технологий сборки наноматериалов из отдельных атомов лежит явление конденсации.

Конденсация (от лат. *condenso* – уплотняю, сгущаю) – переход вещества из газообразного состояния в жидкое, или твердое вследствие его охлаждения или сжатия.

Дождь, снег, роса, иней – все эти явления природы представляют собой следствие конденсации водяного пара в атмосфере. Конденсация, как и обратный процесс – испарение, является примером фазовых превращений вещества.

Процесс фазового превращения из газа в жидкость, или из жидкости в твердое вещество протекает за определенное время. На начальной стадии процессе превращения образуются наночастицы, которые затем перерастают в макроскопические объекты. Наночастицы можно получить, если «заморозить» фазовый переход стадии.

На основе явления конденсации получают фуллерены, углеродные трубки, нанокластеры и наночастицы различного размера.

Управляемая конденсация атомов на поверхности кристалла (подложки) лежит на основе технологии эпитаксии.

Эпитаксия (от греч. *epi* – на, над и греч. *taxis* – расположение, порядок) - расположение, порядок, или ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки).

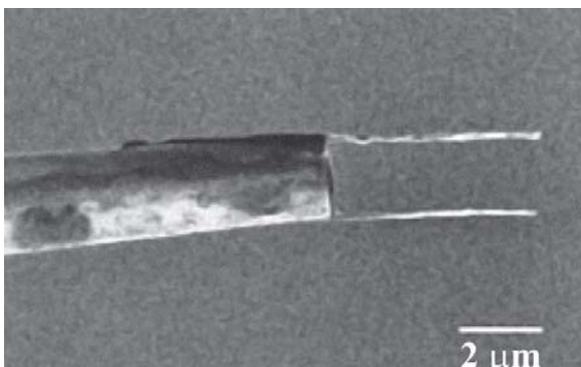
Эпитаксию необходимых атомов на поверхность кристалла можно производить как из жидкой, так и газовой фазы. Процесс эпитаксии обычно начинается с возникновения на подложке отдельных кристалликов, которые срастаясь друг с другом, образуют сплошную пленку. Современные методы эпитаксии позволяют наращивать слои толщиной в несколько (даже один!) атомных слоев, а также последовательно наращивать слои с различными физико-химическими свойствами.

Эпитаксия широко используется в микроэлектронике, в квантовой электронике, в устройствах интегральной оптики, в вычислительной технике и т.д.

ИНСТРУМЕНТЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

НАНОПИНЦЕТ. С появлением атомно-силовых и электронных микроскопов высокого разрешения ученым удалось «рассмотреть» даже самые маленькие объекты окружающего мира – живые клетки, макромолекулы, отдельные атомы, а увидев, захотелось научиться ими управлять. В повседневной жизни мы ежедневно манипулируем множеством различных объектов, но как только дело касается чрезвычайно малых предметов (например, шестеренок часовых механизмов, или деталей микросхем), мы сталкиваемся с рядом трудностей, связанных с точностью их

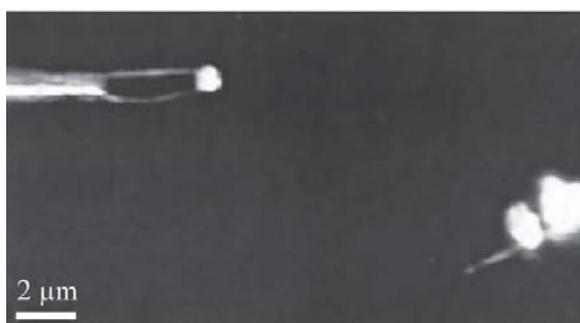
перемещения и установки. Ну что нужно сделать, чтобы отдельные атомы можно было переместить с места на место, размеры которых не превышают несколько десятков или сотен нанометров? Исследователи из Гарвардского университета ответили на этот вопрос еще в 1999 году, сконструировав первый нанопинцет на основе углеродных нанотрубок и переместив с его



помощью полистироловые шарики размером всего 300 нм. Пинцет представлял собой напыленные на обе стороны конусоидальной стеклянной пипетки не контактирующие золотые электроды, к которым прикреплены пучки многостенных углеродных нанотрубок с диаметром порядка 50 нм. При подачи на электроды небольшого

напряжения (до 8 В) концы трубок смыкались за счет электростатических сил и захватывали частицы кластеров, а при снятия напряжения происходило

обратимое открытие пинцета. Варьирование размеров составных элементов, очевидно, позволяет добиться различного расстояния между концами нанопинцета, и, следовательно, открывает широкие перспективы в манипулировании объектами различного размера, в том числе клетками и внутриклеточными структурами, а также отдельными крупными молекулами. Кроме того, с помощью подобного нанопинцета можно сконструировать новые классы наноточек и нанонитей, получение которых невозможно синтетическими методами. Другим потенциальным



применением нанопинцета является создание на его основе электромеханических сенсоров и двухигольчатых проводящих зондов, которые позволят получать детальную информацию об электронных свойствах наноматериалов.

НАНОВЕСЫ. Известно, что свойства наноструктур во многом определяются их размером и формой, и в ходе синтеза практически невозможно получить набор абсолютно идентичных наночастиц. Поэтому, измеряя физические свойства наноструктурированных объектов, мы, как правило, получаем среднюю характеристику объемного образца, практически ничего не говорящую о свойствах образующих его нанофрагментов. В связи с этим одно из ключевых задач нанонауки является изучения свойств

индивидуальных наночастиц с заранее известной и четко выраженной атомной структурой.

Очевидно, что слишком маленький размер наночастиц, делает невозможным применение для этого традиционных измерительных методик. Даже самые современные приборы имеют точность порядка 10^{-9} г, что намного порядков превышает массу единичных наночастиц. Т.е. в наном мире нужны свои измерительные инструменты!

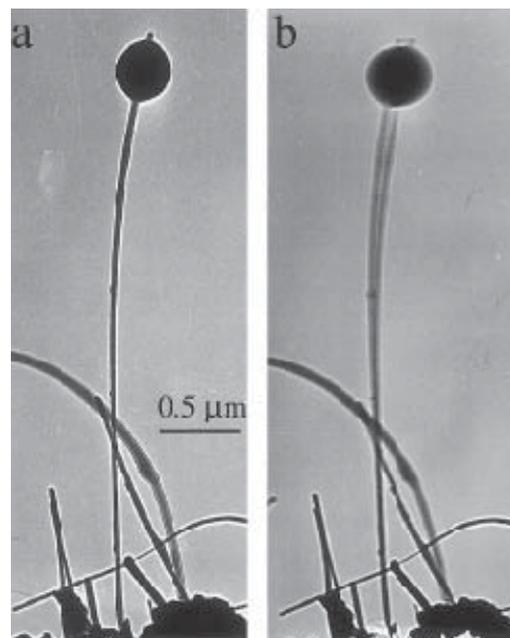
В создании таких инструментов очередной раз благодаря своим уникальным электронным и механическим свойствам, помогли углеродные нанотрубки, способные проводить электрический ток и обладающие высокой механической прочностью.

Если к углеродной нанотрубке, один конец которой прочно закреплен, а другой остается свободным приложить, внешнее напряжение, то индуцированный заряд преимущественно сосредоточивается на свободном конце, и за счет электростатических сил происходит отклонение нанотрубок от исходного положения. Приложение попеременно отрицательного и положительного напряжения позволяет осуществлять цикл нагрузка-разгрузка трубки. Если пойти дальше и менять частоту подаваемого напряжения, то можно добиться резонанса с частотой собственных колебаний нанотрубки, что позволит точно измерить данную характеристику. Резонансная частота колебаний углеродной нанотрубки определяется диаметром, длиной и прочностью на изгиб и является ее индивидуальной характеристикой.

В 2000 году американскими учеными из Georgia Institute of Technology была предложена использовать описанный принцип для создания самых маленьких и чувствительных весов в мире. Действительно, если определить частоту собственных колебаний отдельной нанотрубки, а затем прикрепить к ней исследуемый нанообразец, то оказывается, что резонансная частота колебаний уменьшается более чем на 40%, по сравнению с ненагруженной трубкой. В результате с высокой точностью можно рассчитать массу образца вплоть до величин масс порядка 10^{-15} г. Для этого необходимо только откалибровать углеродные нанотрубки, чтобы определить ее жесткость.

В перспективе такие весы могут быть использованы для измерения масс больших биомолекул и биомедицинских объектов, например, вирусов.

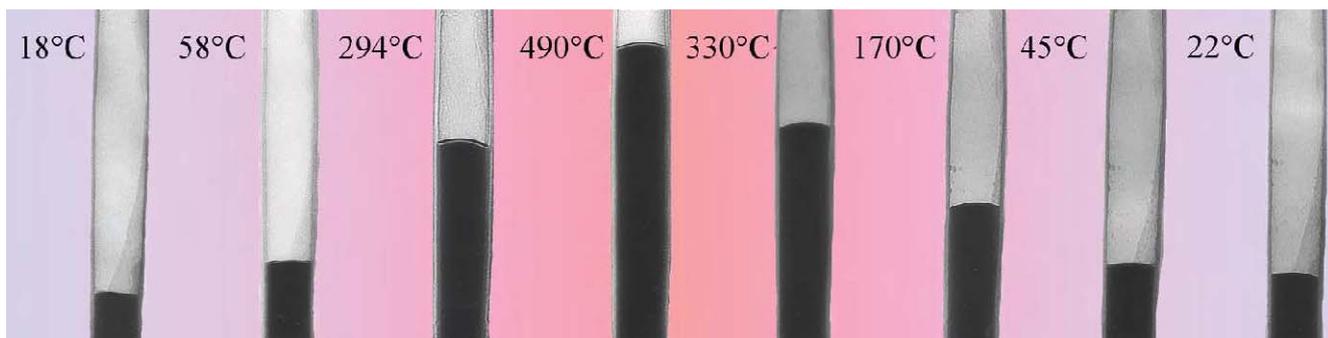
НАНОТЕРМОМЕТР. Одной из наиболее важных и часто измеряемых физических величин, с которыми мы сталкиваемся повсеместно, помимо длины, массы и времени, является температура – она характеризует любой живой или неживой объект, а также окружающую его среду. Температура



отражает внутреннюю энергию любого тела, т.е. кинетическую энергию составляющих его атомов или молекул.

Как мы знаем наука не стоит на месте – бурное развитие нано- и биотехнологий привело к разработке и миниатюризации новых высокоточных технологий измерения температуры применительно к объектам нанометровых масштабов, например, электронным или биологическим (отдельные клетки, интегральные схемы).

Традиционным стало использование биметаллических наносенсоров, полученных нанесением тонкого слоя одного металла на поверхность другого методами литографии или осаждения из газовой фазы. Такие наносистемы обладают очень высокой чувствительностью к изменению температуры, что позволяет с их помощью фиксировать даже очень слабые ее изменения (например, температурный коэффициент Pt/W наносенсора, равный $5,4 \text{ мВ}^\circ\text{С}$, в 130 раз превышает чувствительность традиционных термопар и способен зафиксировать изменение температуры в $0,001^\circ\text{С}$). Биосовместимые квантовые точки и флуорисцентные наночастицы с модифицированной поверхностью успешно используются в качестве оптических нанотермометров для градуирования биологических систем.



Однако самым интересным из всех известных сегодня нанометровых термометров является создание японскими инженерами устройство на основе многостенной углеродной нанотрубки, напоминающее по всей конструкции и принципу действия уменьшенный в миллиарды раз обычный ртутный термометр. Многостенная углеродная нанотрубка, представляющая собой ряд замкнутых с одного конца концентрических цилиндров, длиной порядка 10 мкм и диаметром около 75 нм , служит корпусом нанотермометра. В качестве температурно-чувствительного элемента выступает металлический галлий, заполняющий часть внутреннего пространства нанотрубки. Прецизионные измерения показали, что в интервале $50\text{-}500^\circ\text{С}$ зависимость высоты столбика галлия от температуры строго линейна как при повышении, так и при понижении температуры. Кроме того, поскольку углеродная нанотрубка открыта с одного конца, то при нагревании нанотермометра на воздухе на поверхности столбика галлия образуется слой оксида, обладающего хорошей адгезией к поверхности трубки. В результате длина металлического столбика остается фиксированной «оксидным маркером» даже после охлаждения системы до комнатной температуры, что дает

возможность считать данные спустя несколько часов после проведения измерений. Единственным недостатком нанотермометра является его миниатюрность: для считывания показаний и определения температуры необходим электронный микроскоп. В 2004 году изобретение японских инженеров было занесено в книгу рекордов Гиннеса как самый маленький в мире термометр.