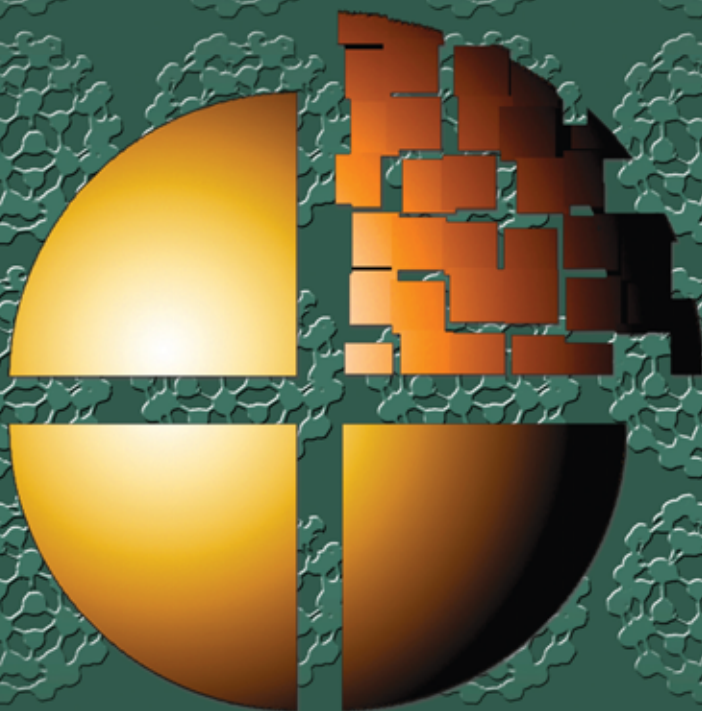


● ● ● Н А Н О Т Е Х Н О Л О Г И И ● ● ●

В.В. Старостин

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

В.В. Старостин

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Учебное пособие

2-е издание

Под общей редакцией
проф. Л. Н. Патрикеева



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2010

УДК 681.54
ББК 32.844.1+24.5
С77

Серия основана в 2006 г.

Рецензент: доктор хим. наук А. А. Евдокимов

Старостин В. В.

С77 Материалы и методы нанотехнологий : учебное пособие / В. В. Старостин. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 431 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-9963-0346-5

В книге приведены основные сведения о нанотехнологиях и нанобъектах, рассмотрены характерные особенности и свойства наночастиц. Значительное внимание уделено функциональным и конструкционным материалам (фуллеренам, углеродным нанотрубкам, ленгмюровским молекулярным пленкам) и их применению, а также методам получения наночастиц и упорядоченных наноструктур. Приводятся результаты искусственного нанотехнологического формирования, описаны методы зондовой нанотехнологии, пучковые и другие новые методы нанолитографии.

Для студентов и аспирантов высших учебных заведений, специализирующихся по направлению «Нанотехнология».

УДК 681.54

ББК 32.844.1+24.5

Учебное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Старостин Виктор Васильевич

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Ведущий редактор *Д. К. Новикова*. Редактор *Б. И. Копылов*

Художник *С. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *В. А. Носенко*

Подписано в печать 25.05.10. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 27. Тираж 1500 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ISBN 978-5-9963-0346-5

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010

Оглавление

Предисловие	3
1. Предмет изучения	11
1.1. Понятие о нанотехнологии	13
1.2. Классификация нанообъектов	13
1.3. Размерные эффекты и свойства нанообъектов	14
1.4. Определение наночастицы.	16
1.5. Характерные особенности нанообъектов	19
1.5.1. Кристаллическая решетка и магические числа	19
1.5.2. Геометрическая структура.	20
1.5.3. Химическая активность и пассивация наночастиц.	20
1.5.4. Электронная структура.	21
1.5.5. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц	22
1.5.6. Размерные эффекты и особенности наноструктур	23
1.5.7. Размерность объекта и электроны проводимости	26
1.5.8. Ферми-газ и плотность состояний	27
1.5.9. Свойства, зависящие от плотности состояний	30
1.6. Что сулит нам развитие нанотехнологии?	31
2. Функциональные и конструкционные наноматериалы неорганической и органической природы	46
2.1. Углеродные наноструктуры.	46
2.1.1. Фуллерены — новые перспективные материалы широкого применения в наноэлектронике	46
2.1.1.1. Методы получения и разделения фуллеренов	49
2.1.1.2. Применение фуллеренов	50
2.1.2. Углеродные нанотрубки	57
2.1.2.1. Общие сведения	57
2.1.2.2. Методы получения нанотрубок	61
2.1.2.3. Электрические свойства	69
2.1.2.4. Механические свойства.	72
2.1.2.5. Применение углеродных нанотрубок	74

2.2. Ленгмюровские молекулярные пленки	83
2.2.1. Общие сведения	83
2.2.2. Перенос монослоев на твердые тела. Наращивание мультислоев	86
2.2.3. Вещества, используемые для нанесения мультислоев	92
2.2.4. Некоторые свойства ленгмюровских пленок	93
3. Гетерогенные процессы формирования наноструктур и наноматериалов	95
3.1. Методы получения наночастиц из паровой фазы.	95
3.2. Получение наночастиц в жидких средах	99
3.2.1. Поверхностно активные вещества (ПАВ).	99
3.2.2. Методы восстановления и разложения в растворах	104
3.2.3. Восстановление в микроэмульсиях	109
3.2.4. Образование твердых частиц в микроэмульсиях.	110
3.3. Получение упорядоченных структур наночастиц	113
3.3.1. Самособранные монослои и мультислои	113
3.3.2. Упорядоченные решетки наночастиц в коллоидных суспензиях	117
3.3.3. Самоорганизованные коллоидные структуры	120
3.4. Получение гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов	125
3.4.1. Получение гибридных нанокомпозитов золь-гель-методом	126
3.4.2. Получение наногибридных материалов мультиметаллического типа золь-гель-методом	128
3.4.3. Интеркаляция полимеров в пористые и слоистые наноструктуры	129
3.4.4. Металлополимерные пленки Ленгмюра– Блуджетт — самоорганизованные гибридные нанокомпозиты	134
3.4.5. Электропроводящие свойства гибридных нанокомпозитов	136
3.4.6. Оптические и полупроводниковые свойства гибридных нанокомпозитов.	138
3.4.7. Основные области применения гибридных нанокомпозитов	139
3.5. Наноструктурированные материалы.	140
3.5.1. Разупорядоченные твердотельные наноструктуры.	140

3.5.2. Методы наноструктурирования с использованием компактирования	143
3.5.3. Другие методы наноструктурирования	150
3.5.4. Осаждение наноструктурированных слоев на подложку	152
3.5.5. Причины разрушения и упрочнение поликристаллических материалов	155
3.5.6. Проблемы обработки наноматериалов	157
3.5.7. Влияние наноструктурирования объемного материала на магнитные свойства	158
3.5.8. Наноструктурированные многослойные материалы	165
4. Методы получения упорядоченных наноструктур . . .	171
4.1. Эпитаксия металлоорганических соединений из газовой фазы	172
4.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)	176
4.3. Самоорганизация при эпитаксиальном росте	187
4.4. МЛЭ и реализация идей сверхрешетки для устройств наноэлектроники.	191
4.5. Возможности методов МЛЭ и ГФЭ МОС в наноэлектронике.	197
4.6. Создание упорядоченных квантовых наноструктур. .	213
4.6.1. Концепция «сверху-вниз»	213
4.6.2. Получение квантовых точек самосборкой атомов (концепция «снизу-вверх»)	215
4.6.3. Происхождение и величина напряжения решетки с рассогласованными параметрами . . .	217
4.6.4. Механизмы аккомодации и ослабления напряжения	218
4.6.5. Получение квантовых точек Ge самосборкой атомов («германиевая пирамида»)	222
4.7. Формирование квантовых точек и проволок при ионном синтезе	227
4.7.1. Ионный синтез квантовых CoSi_2 проволок	228
4.7.2. Самоорганизованные квантовые точки $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$, полученные методом ионного синтеза	231
4.8. Примеры приборов на квантовых точках	236
4.9. Сборка наноструктур под влиянием механического напряжения	244
4.10. Автоматическая сборка наноструктур	245

4.11. Управляемая ДНК сборка наноструктур	246
5. Искусственное наноморфообразование	248
5.1. Напряженные полупроводниковые гетероструктуры и приготовление из них нанотрубок	248
5.1.1. Метод изготовления нанотрубок сворачиванием полупроводниковых гетерослоев	250
5.1.2. Формирование полупроводниковых и металлических нановолокон и спиралей	254
5.1.3. Периодические квантовые твердотельные нано- структуры, сверхрешетки из квантовых точек.	257
5.1.4. Свойства микро- и наноболочек	260
5.2. Репликация наноструктур «формированием» полимеров	261
6. Методы зондовой нанотехнологии	263
6.1. Технологическое оборудование для исследования поверхности твердых тел и создания наноструктур	263
6.1.1. Общие принципы работы сканирующих зондовых микроскопов	264
6.1.2. Нанотехнологический комплекс	267
6.1.3. Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)	278
6.1.4. Атомно-силовой микроскоп (АСМ)	284
6.1.5. Другие сканирующие микроскопы	294
6.2. Методы создания наноструктур с помощью СЗМ	303
6.2.1. Физические эффекты, используемые в туннельно-зондовой нанотехнологии	303
6.2.2. Методы зондовой нанотехнологии	306
6.3. Методы записи информации	309
6.3.1. Методы записи, основанные на изменении геометрического рельефа поверхности	310
6.3.1.1. Прямая модификация рельефа поверхности (механический метод)	310
6.3.1.2. Электронно-стимулированное осаждение или травление.	311
6.3.1.3. Массоперенос с помощью острия	312
6.3.1.4. Термополевой способ записи	316
6.3.1.5. Атомная сборка	317
6.3.1.6. Квантовый «загон»	322
6.3.2. Методы записи, основанные на изменении магнитной структуры поверхности.	323

6.3.3. Оценка методов записи и считывания информации с использованием СТМ	324
6.3.4. Наностёкла — новая запоминающая среда	327
6.4. Электрохимический массоперенос	328
7. Пучковые и другие методы нанолитографии	333
7.1. Общие сведения	333
7.2. Рентгеновская литография	338
7.3. Электронная литография	352
7.4. Ионная литография	373
7.5. Возможности пучковых методов литографии	374
7.6. Зондовые методы нанолитографии (СЗМ-литография)	382
7.6.1. Силовая СЗМ-литография	383
7.6.2. Токовая СЗМ-литография	384
7.6.3. Прямое нанесение рисунка с помощью СТМ (автоэмиссионный метод)	386
7.6.4. Формирование рисунка в слое металла, полученного разложением металлоорганического соединения	387
7.6.5. Литография с использованием резиста	388
7.6.6. Совместное использование лазера и СТМ в нанолитографии	389
7.6.7. Ленгмюровские пленки — перспективный резистивный материал для нанолитографии	390
7.6.8. Термомеханическая нанолитография	391
7.6.9. Перьевая нанолитография	393
7.6.10. Локальное анодное окисление зондом АСМ как метод нанолитографии.	394
7.7. Литография наносферами	404
7.8. Нанопечатная литография (НПЛ).	405
7.9. Литографически индуцированная самосборка наноструктур (ЛИС)	419
Заключение	421
Литература	424

Предисловие

Развитие электроники в течение десятилетий происходило и происходит по пути миниатюризации и усложнения изделий микроэлектроники и одновременного снижения их стоимости. Если первые работающие (1959 г.) простейшие чипы состояли из десятка элементов, то к 1970 г. микросхемы включали до 10 тысяч элементов, современный чип содержит несколько миллионов элементов. Так, наиболее распространенный процессор конца XX — начала XXI века Pentium®Pro содержит 5,5 миллионов транзисторов и имеет производительность 300 миллионов операций в секунду. Размер транзисторов достиг предельной минимальной величины, доступной для современных технологий, и поэтому дальнейшее уменьшение размеров может быть достигнуто только при использовании нанотехнологии. Использование наноструктур в электронике приведет к дальнейшей миниатюризации электронных устройств с выходом на наноразмерные элементы для создания процессоров нового поколения.

В конце декабря 1959 года Р. Фейнман, выступая с лекцией на рождественском обеде в Калифорнийском технологическом институте, обратил внимание на проблему контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров как на малоизученную, но очень перспективную область физики и науки в целом. В частности, он отметил, что «научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и об-

наружим совершенно необычные эффекты. ... Развитие техники манипуляции на атомарном уровне позволит решить многие проблемы.». Технику манипуляции на атомном уровне сейчас называют нанотехнологией. Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых реализуется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Нанотехнология подразумевает умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой молекулярной (точнее надмолекулярной) организацией. Нанообъекты являются искусственными образованиями и характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами, отличными от свойств объемных материалов.

Основными типами наноматериалов по размерности являются кластеры, волокна, пленки и многослойные материалы, а также нанокристаллические материалы, зерна которых имеют наноразмеры во всех трех направлениях. К нанокристаллическим относятся материалы с размером частиц (зерен) от долей нанометра и примерно до 100 нм. Можно выделить две основные характеристические черты наночастиц (кластеров), отличающие их как от атомов, так и от массивных твердых тел — это наличие большой удельной (на единицу объема) поверхности и квантовые ограничения коллективных процессов, связанных с фононами, электронами, плазмонами, магнонами и т. д. Это и определяет их необычные свойства.

Переход к наноразмерным элементам интегральных схем качественно меняет принципы функционирования транзисторных и других элементов схемы. В работе этих элементов проявляются волновые свойства электронов, вместо гальванических связей основными становятся полевые связи, становятся преобладающими процессы размерного квантования, туннелирования и другие квантовые эффекты.

Особое строение и свойства малых атомных агрегаций (кластеров) представляют значительный научный и прикладной интерес.

Научный интерес к нанокристаллическому состоянию твердого тела в дисперсном или компактном виде связан прежде всего с ожиданием различных размерных эффектов в свойствах наночастиц и нанокристаллитов, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или характерная длина, фигурирующие в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса (например, длина свободного пробега электронов, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках, размер магнитного домена в ферромагнетиках и т. д.).

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Сущность нанотехнологии состоит в возможности работать на атомном и молекулярном уровне, в масштабе длин 1–100 нм, для того, чтобы создавать и использовать материалы и устройства, имеющие новые свойства и функции благодаря малой шкале их структуры. Уже сегодня нанопродукты играют важную роль почти во всех отраслях индустрии. Сфера их применения огромна — более эффективные катализаторы, пленки для микроэлектроники, новые магнитные материалы, защитные покрытия, наносимые на металлы, пластмассу и стекло. В ближайшие десятилетия наноструктурные образования будут функционировать в биологических объектах, найдут применение в медицине. Наиболее ярко успехи нанотехнологии могут проявиться в электронике и компьютерной технике благодаря дальнейшей миниатюризации электронных устройств и созданию нанотранзисторов. Уже сегодня созданы образцы полупроводниковых гетеролазеров с низким поро-

гом генерации и малой потребляемой мощностью за счет введения в активную область квантовых точек. Имеются впечатляющие примеры реализации одноэлектронных эффектов при температуре, вплоть до комнатной, в системах с квантовыми точками.

В качестве материалов в нанoeлектронике широко используются хорошо известные из интегральной электроники кремний, германий, их твердые растворы, соединения $A^{III}B^V$ (GaAs, AlAs, GaP, InP и др.) и твердые растворы на их основе, соединения $A^{II}B^{VI}$ и многие другие, а также широко известные диэлектрические материалы и металлы. В последние годы появились и новые чрезвычайно интересные и перспективные для нанoeлектроники углеродные нанoeобразования, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки. Очень интересные свойства и широкую перспективу применения в нанoeлектронике имеют тонкие слои гибридных нанокomпозитов, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт.

В данном учебном пособии для студентов ВУЗов рассматриваются вопросы по программе курса «Материалы и методы нанотехнологии», входящего в учебный план по подготовке специалистов по направлению «Нанотехнология».

В первой главе учебного пособия рассматриваются размерные эффекты, характерные особенности и свойства наночастиц, которые зависят от размера последних. Показано, что уменьшение размера частиц или структурных элементов твердого тела (кристаллов, зерен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению их свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер частиц не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм.

Вторая глава посвящена методам получения, структуре и свойствам новых материалов для нанoeлектроники — фуллеренов, углеродных нанотрубок и ленгмюровских молекулярных пленок.

Фуллерены являются во многих отношениях идеальными квантовыми точками, они имеют шанс стать самой ма-

ленькой схемой в компьютерном нанопроцессоре. Фуллерены используются как прекурсоры для роста алмазных пленок и пленок карбида кремния, перспективных для использования в высокотемпературной электронике и оптоэлектронике. Фуллерены используются также как строительный материал для создания различного рода наноструктур, например, фуллеритов — полимерных фуллеренов. Фуллериты обладают рядом перспективных электропроводящих и магнитных свойств, обладают сильно нелинейными оптическими свойствами и перспективны для применения в качестве оптических ограничителей интенсивного лазерного излучения, фоторефрактивных сред для записи динамических голограмм и др.

Углеродные нанотрубки представляют собой нанообъект типа нанопроволоки, который, собственно, «нано» только в двух измерениях, а в третьем — представляет собой «микро» объект. Это — один из перспективных материалов для разнообразных применений, поскольку углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими свойствами, включая прочность, жесткость, ударную вязкость, химическую стойкость, теплопроводность и, что, возможно, важнее всего, обладают очень высокой электропроводностью. Они могут быть идеальными соединительными проводниками в наносхемах, обладают интенсивной эмиссией электронов при приложении небольшого электрического поля, что может использоваться для усовершенствования плоских панельных дисплеев. Приводятся примеры использования углеродных нанотрубок в наноэлектронике.

В третьей главе рассматриваются гетерогенные процессы формирования твердотельных нанокластеров, упорядоченных структур наночастиц, самоорганизованных коллоидных структур, тонких наноструктурированных слоев и слоев гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт, и основные области их применения. Здесь же рассмотрены наноструктурированные материалы и влияние наноструктурирования на различные свойства этих материалов, в том числе и на магнитные. В настоящее время большой интерес вызывают эффекты гигант-

ского магнетосопротивления. Последние достижения в области разработок устройств с использованием этого эффекта связаны с созданием высокочувствительных датчиков для регистрации очень слабых магнитных полей. Применение ГМС-структур может в корне изменить все промышленное производство устройств магнитной записи на жесткие диски. Наноструктурирование позволяет создавать материалы с регулируемыми электромагнитными свойствами. В результате регулируемого наноструктурирования магнитных сплавов возникают новые возможности создания магнитомягких или магнито жестких материалов с улучшенными механическими свойствами.

Методы получения упорядоченных наноструктур с механизмом самоорганизации, формирование квантовых ям, проволок и квантовых точек с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), газофазной эпитаксии слоев из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) и ионного синтеза описаны в четвертой главе. Здесь же обсуждаются механизмы аккомодации механического напряжения в гетероструктурах из-за рассогласования параметров решеток материалов, входящих в гетероструктуры, и механизм, приводящий к формированию квантовых точек. На эффект самоорганизации возлагаются большие надежды, связанные с проектированием завершенных технологических процессов для создания нанoeлектронных систем и дешевым производством их в промышленном масштабе. Приводятся примеры приборов на квантовых ямах и квантовых точках.

Природа дает прекрасные примеры создания функциональных наноструктур. Такими структурами являются уже упоминавшиеся фуллерены и углеродные нанотрубки. Очевидно, что при наличии развитой технологии твердых тел нельзя ограничиваться только природными нанообъектами, поэтому в последние годы идет активный поиск методов, позволяющих искусственно создавать двух- и трехмерные полупроводниковые наноструктуры разнообразной формы с заданием высокой точности геометрических размеров.

Недавно сотрудниками Института физики полупроводников Сибирского отделения РАН был предложен такой метод, основанный на использовании гетероэпитаксиальных структур, выращенных методом МЛЭ [5]. Суть подхода к изготовлению полупроводниковых структур контролируемого размера и состава в виде нанотрубок, нанооболочек, спиралей, колец, нановолокон и других наноструктур состоит в освобождении напряженной полупроводниковой пленки с помощью селективного травления жертвенного слоя в эпитаксиальной гетероструктуре. Эти вопросы рассмотрены в пятой главе.

Технологическое оборудование для исследования поверхности твердых тел и создания наноструктур (сканирующий туннельный микроскоп — СТМ, атомно-силовой микроскоп — АСМ и другие микроскопы ближнего поля); физические эффекты, используемые в туннельно-зондовой нанотехнологии, и методы зондовой нанотехнологии рассматриваются в шестой главе. Здесь же излагаются различные методы записи информации с использованием сканирующих зондовых микроскопов. Рассмотрен электрохимический массоперенос с использованием СТМ, позволяющий с высоким разрешением формировать рисунок металлизации, что может быть использовано в нанолитографии. При подготовке этой главы была использована прекрасно написанная книга В. Л. Миронова «Основы сканирующей зондовой микроскопии» [2].

В последней, седьмой главе рассматриваются литографические методы формирования наноструктур. Наряду с широко используемыми в микроэлектронике, а сегодня и в нанoeлектронике, методами литографии (рентгеновская, электронная и ионная литографии) рассмотрены новые недавно появившиеся методы, такие как перьевая нанолитография, литография наносферами, нанопечатная литография, литографически индуцированная самосборка наноструктур, литография с помощью локального анодного окисления с использованием атомно-силового микроскопа с проводящим зондом. Для масштабного производства наноструктур боль-

шую перспективу имеет нанопечатная литография, которая отличается своей простотой и может быть дешевой. Литография наносферами хорошо подходит для формирования матриц с одинаковыми наноструктурами, например, матриц квантовых точек.

Настоящее пособие предназначено студентам и аспирантам, специализирующимся в области наноэлектроники.

Автор благодарен профессору Л. Н. Патрикееву за ценные замечания по содержанию учебного пособия и поддержку, благодаря которой это пособие вышло в свет.

1. Предмет изучения

«Тот, кто раньше овладеет
нанотехнологией, займет ведущее
место в техносфере будущего»

Э. Тейлор

До настоящего времени традиционная интегральная электроника развивалась путем последовательного уменьшения элементов (биполярных и МДП транзисторов, диодов и др.) от микронных до субмикронных размеров по законам скейлинга (пропорциональное уменьшение всех размеров элемента ИС). Это вызвано стремлением повысить степень интеграции, увеличить быстродействие ИС и снизить энергопотребление. Наряду с этим совершенствовались и технологическое оборудование с последовательным улучшением традиционных методов литографии, эпитаксии и получения тонких слоев различных материалов.

Однако уменьшающийся процент выхода годных структур, значительное увеличение времени изготовления схем из-за увеличения их сложности и в связи с этим многократно увеличивающиеся материальные затраты обусловили качественные изменения в развитии электронной техники. Совершенствование технологического оборудования происходило в направлении увеличения локальности и уровня сложности воздействия. Причем повышение локальности привело к необходимости перехода от групповых методов формирования структур к индивидуальным. В связи с этим возникла необходимость использования качественно новых технологических методов, позволяющих обеспечить высокую локальность и разнообразие воздействий, необходимых для создания все уменьшающихся в размерах новых структур.

Традиционные методы оптической литографии из-за больших длин волн излучения непригодны для формирования областей нанометровых размеров с разрешающей способностью до долей нанометра. Синхротронное излучение не обеспечивает нанометровых размеров при применении традиционных технологий нанесения и травления резиста. Электронно-лучевой метод в принципе позволяет обеспечить высокую локальность воздействия фокусировкой луча до нанометровых размеров, однако высокая энергия коллимированных электронов приводит к значительному рассеянию пучка в подложке, увеличению числа дефектов и к разрушению подложки. То же можно сказать и о сфокусированных ионных пучках.

Противоречие между разрешающей способностью метода и разрушающим действием частиц при значительном пространственном разделении источника частиц и подложки разрешить не удастся. Эту проблему можно решить одним единственным способом — приблизить источник частиц к подложке, т. е. использовать принцип ближнего поля. Это позволяет повысить разрешение вплоть до атомного, уменьшить энергию частиц до величин, меньших энергии тепловых колебаний решетки, и тем самым избежать разрушения подложки.

Принцип ближнего поля впервые был реализован швейцарскими физиками, нобелевскими лауреатами 1986 г., сотрудниками исследовательской лаборатории фирмы IBM в Цюрихе Гердом Биннигом и Генрихом Рорером, создавшими уникальный физический прибор — сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Работа прибора основана на квантово-механических закономерностях и, следовательно, его возможности близки к фундаментальным физическим пределам. С помощью сканирующей туннельной микроскопии получили развитие совершенно новые методы исследования поверхности твердых тел, позволяющие «увидеть» их микротопологию с атомным разрешением, что недоступно лучшим электронным микроскопам. Кроме того, СТМ и последующие его модификации стали технологическими инструментами, которые способны работать с отдельными атомами и молекулами.

1.1. Понятие о нанотехнологии

С появлением СТМ интенсивное развитие получило исследование и создание наноразмерных (с низкой мерностью) объектов величиной приблизительно от долей нанометра до 100 нм. Отсюда и пошли названия нанонаука, наноинженерия, наноэлектроника и нанотехнология. К объектам нанотехнологии относятся как индивидуальные частицы, пленки, стержни, трубки (т. е. двух-, и одномерные образования, а также нульмерные объекты — квантовые точки, здесь под мерностью структуры понимается число ее макроразмеров), так и консолидированные наноструктурные и нанопористые материалы и наноустройства. Верхний предел указанного выше интервала размеров чисто условен, а нижний определяется размерами атомов и молекул.

Под термином «нанотехнология» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых реализуется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Нанотехнология подразумевает умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой молекулярной (точнее надмолекулярной) организацией. Они являются искусственными образованиями и характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами.

Нанонаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе. Ее развитие за последнее десятилетие связано в основном с разработкой новых методик создания, исследования, описания и модификации наноструктур.

Наноинженерия обеспечивает поиск эффективных методов использования наноструктур.

1.2. Классификация нанообъектов

При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень маленьких свойства образца сначала остаются неизменными, затем начинают медленно меняться, а при

размерах менее 100 нм могут измениться радикально. Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то такая структура называется квантовой ямой. Это — двумерный нанообъект. К таким нанообъектам относятся тонкие пленки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе пленки Ленгмюра–Блоджетт) и другие.

Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют квантовой проволокой. Это — одномерный нанообъект. К одномерным нанообъектам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, квантовые проволоки, нанотрубки и др.

Предельный случай процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется квантовой точкой, наночастицей или кластером. Это — нульмерные объекты. К этому типу нанообъектов относятся наночастицы различных твердых тел, коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, капли различных жидкостей, газовые пузырьки и др.

Эпитет «квантовый» в названиях этих трех типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов проявляются свойства квантовомеханической природы.

1.3. Размерные эффекты и свойства нанообъектов

Классификация нанообъектов по их мерности важна не только с формальной точки зрения. В соответствии с принципом Эренфеста геометрия частиц (мерность пространства) существенно влияет на характер зависимостей, связывающих физические параметры. Так, показатель степени при расстоянии в законах тяготения Ньютона ($F = G \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot r_{12}^{-2}$, где m_1 и m_2 — массы тел, r_{12} — расстояние между материальными точками, G — гравитационная постоянная) и электростатического взаимодействия Кулона ($F = k \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot r_{12}^{-2}$, где q_1 и q_2 — величины взаимодействующих зарядов, r_{12} — расстояние между ними, k — коэффициент, зависящий от выбора

системы единиц) в случае трехмерного пространства равен -2 , а в случае двумерного он имеет значение -1 . Другим примером, подтверждающим выполнение принципа Эренфеста, является разная зависимость теплоемкости твердых тел при постоянном объеме C_v от температуры T в области достаточно низких температур. Так, экспериментально установлено, что для слоистых структур (например, для графита и галлия) вместо закона кубов Дебая для изотропных материалов выполняется закон квадратов ($C_v \sim T^2$), а для цепочечных структур (кристаллы селена, HF, BiO_3 и MgSiO_3) имеет место линейная зависимость $C_v \sim T$. Из теории теплоемкости тонких пленок и тонких стержней (игл), разработанной Лившицем, следует, что при низких температурах зависимости $C_v(T)$ для двумерных и одномерных объектов существенно отличаются от этих зависимостей для трехмерных кристаллов. Еще один пример относится к теории капиллярности. Эмпирический закон Жюрена (1718 г.), описывающий подъем смачивающих жидкостей в капиллярных трубках за счет молекулярных сил, правильно объяснил Лаплас (1804 г.), выдвинувший гипотезу о близкодействии молекулярных сил и что эти силы обратно пропорциональны расстоянию ($\sim r^{-1}$). Следует сказать, что принцип Эренфеста дает физическое обоснование гипотезы Лапласа. Действительно, изменение показателей степени от $n = -2$ в законе Кулона до $n = -1$ в гипотезе Лапласа соответствует, по Эренфесту, переходу от трехмерного объекта к двумерному. Приведенные выше закономерности отражают изменения ряда физико-химических свойств нанобъектов по сравнению с соответствующими свойствами макрофазы.

В начале 80-х годов прошлого века было обнаружено, что частицы твердой фазы нанометровых размеров имеют особые механические, оптические, электрические и магнитные свойства, отличающиеся от аналогичных свойств макросистем, вследствие чего наночастицы нашли широкое применение в различных областях науки и техники. В настоящее время уже четко установлено, что многие фундаментальные свойства веществ (температура плавления, остаточный магнетизм, ширина запрещенной зоны в полупроводниках)

в значительной степени определяются размерами кристаллов в нанометровом интервале. Например, для наночастиц многих металлов и полупроводников (Ag, Au, Pb, Sn, In, Bi, Ga, CdS) наблюдается сильное понижение температуры плавления. Известно также, что прочность нитевидных кристаллов и волокон может быть в несколько раз больше прочности макроскопических тел. Частицы наноразмеров обладают повышенной химической активностью, проявляющейся в увеличении скорости химической реакции с их участием. Это свойство наночастиц используется при создании катализаторов. Следует также отметить, что в наночастицах могут возникнуть фазы, которые не обнаруживаются в макросистемах. Таким образом, принцип Эренфеста имеет фундаментальное значение.

1.4. Определение наночастицы

Наночастицы состоят из объединений нескольких и примерно до 10^6 атомов, поэтому их свойства отличаются от свойств тех же атомов, связанных в объемном веществе. Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами < 100 нанометров, т. е. частицы с радиусом < 100 нм могут считаться наночастицами. Это определение наночастицы не совсем удовлетворительно, поскольку оно не учитывает различия между молекулами и наночастицами. Множество молекул состоит из большого числа атомов, особенно молекулы биологического происхождения. Между ними и наночастицами невозможно провести четкой грани. Они могут быть построены как посредством сборки отдельных атомов, так и дроблением объемного материала. Для определения понятия наночастицы необходимо ввести параметр, который бы четко позволял отделять наночастицы от других образований. Таким параметром является характеристическая или критическая длина. Размеры наночастиц, меньшие, чем критические длины, характеризующие многие физические явления, и придают наночастицам уникальные свойства, делая их такими интересными для различных приложений. Вообще, многие физические свойства определяются некоторой критической длиной, например,

характерным расстоянием тепловой диффузии, или длиной рассеяния. Электропроводность металла в большой степени зависит от расстояния, которое электрон проходит между двумя соударениями с колеблющимися атомами или атомами примеси в твердом теле. Это расстояние называется средней длиной свободного пробега, или характеристической длиной рассеяния. Если размер частицы меньше какой-либо характеристической длины (величины), возможно появление новых физических и химических свойств.

Можно принять за рабочее следующее определение: наночастица — это агрегат атомов с размерами от долей нанометра и примерно до 100 нм, рассматриваемый как часть объемного материала, но с размерами меньше характеристических длин некоторых явлений.

При наноструктурировании материалы могут получать новые свойства и необычайные характеристики. В основе такого поведения, как только что говорилось, лежит тот факт, что с каждым свойством вещества связана характеристическая, или критическая длина. Многие свойства твердых тел зависят от характерных размеров. Основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне. Один из наиболее важных примеров такого поведения демонстрируют частицы полупроводника с размерами порядка квантовой длины волны электрона или дырки. Это — квантовые точки (кластеры или точнее — искусственные атомы), лежащие в основе работы лазеров на квантовых точках (использующихся сейчас для чтения компакт-дисков) и являющиеся весьма перспективными для использования в нанoeлектронике.

При изучении объемных материалов микроскопические детали усредняются. В традиционных областях физики — механике, электромагнетизме, оптике, имеющих дело с макромасштабами, изучаются образцы с размерами от миллиметров до метров и более. Свойства таких материалов — это усредненные характеристики — плотность и модуль Юнга в механике, электрическое сопротивление и намагниченность в электромагнетизме, диэлектрическая проницаемость в оптике. Когда имеем дело с объектами в микрометровом или нано-

метровом диапазоне, многие свойства материала, например, механические, сегнетоэлектрические и ферромагнитные, изменяются. Интересно ответить на вопрос, при каком количестве атомов кластер (квантовая точка) начинает вести себя как объемное вещество? Для кластера, содержащего менее 100 атомов, энергия ионизации, т. е. энергия, необходимая для удаления из кластера одного электрона, отличается от работы выхода электрона из объемного материала. Температура плавления кластеров золота становится такой же, как и у объемного золота, при размерах кластера с числом атомов более 1000. На рис. 1.1 показана зависимость температуры плавления наночастиц золота в зависимости от их диаметра. Среднее расстояние между атомами в кластере меди приближается к значению в объемном материале при размерах кластера, содержащего около 100 атомов. Вообще оказывается, что разные физические свойства кластеров достигают значений, характерных для объемных материалов, при разных размерах кластера. Размеры кластера, при которых происходит переход к поведению объемного материала, оказываются зависящими от измеряемой характеристики.

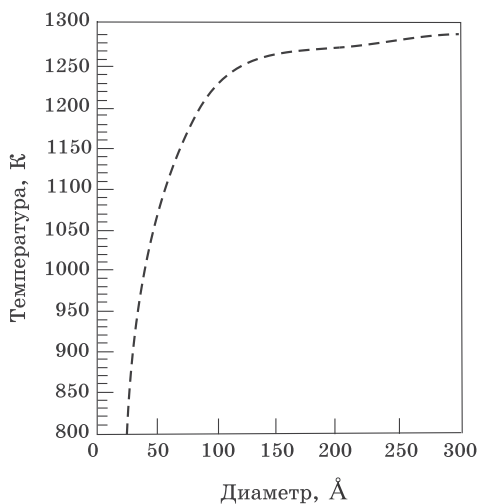


Рис. 1.1. Температура плавления наночастиц золота в зависимости от диаметра наночастицы ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$)

1.5. Характерные особенности нанообъектов

1.5.1. Кристаллическая решетка и магические числа

Большинство металлов кристаллизуется либо в плотноупакованную гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку (Ag, Al, Au, Cu, Pb, Rh), либо в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку (Mg, Nd, Os, Re, Y, Zn). Каждый атом в обеих плотноупакованных решетках имеет 12 соседей. На рис. 1.2 показаны 12 соседей атома, находящегося в центре куба (выделен темным цветом) для ГЦК решетки. Такие 13 атомов составляют наименьшую из теоретически возможных наночастиц для ГЦК решетки. На рис. 1.3 показан четырнадцатигранник с минимальным объемом, образуемый соединением этих атомов плоскими гранями, который назвали кубоктаэдром. У этого 14-гранника — шесть квадратных граней и 8 граней в форме равностороннего треугольника. Если нарастить на частицу еще один слой, то есть добавить к этим 13-ти атомам еще 42, то получится частица той же декатессараэдрической формы из 55 атомов. Добавляя слои к такой частице, можем получить еще большие по размеру наночастицы. Они образуют ряд кластеров с суммарным количеством атомов $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$,

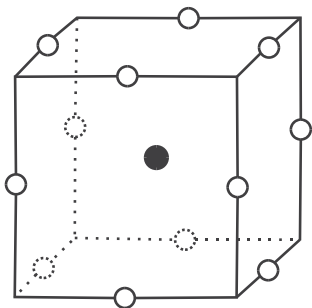


Рис. 1.2. Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки, построенная вокруг центрального атома (затемнен), включает 12 его ближайших соседей

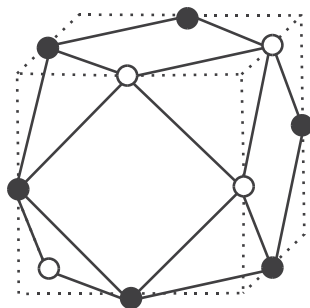


Рис. 1.3. 13-ти атомная ГЦК наночастица, имеющая форму 14-гранника

которые называют структурными магическими числами. Магические числа означают, что кластеры, состоящие из этого количества атомов, более стабильны, чем другие кластеры. Если использовать ту же процедуру для построения гранецентрированной плотной упаковки (ГПУ) наночастиц, то получим несколько отличный от предыдущего ряд магических чисел, а именно: 1, 13, 57, 153, 321, 581, ... Такое название эти числа носят потому, что они получаются при минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой, характерной для объемных тел. Эти магические числа не имеют никакого отношения к электронной структуре составляющих наночастицу атомов.

Конфигурации атомных кластеров, в которых электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы и порождают электронные магические числа: $N = 3, 9, 20, 36, 61, \dots$ для ГЦК структур.

1.5.2. Геометрическая структура

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки. Рентгеновская дифракция для частиц алюминия размером 80 нм показывает элементарную ячейку ГЦК решетки такую же, как и у объемного алюминия. Однако в некоторых случаях малые частицы с размером < 5 нм могут иметь другую структуру. Например, показано, что частицы золота размерами 3 ... 5 нм имеют икосаэдрическую структуру, хотя в объеме золото кристаллизуется в ГЦК решетку.

1.5.3. Химическая активность и пассивация наночастиц

Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства влияния размеров наночастиц на их реакционную способность. В частности, обнаружена зависимость реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других металлов. Так

у наночастиц золота размером менее 3...5 нм, имеющих, в отличие от ГЦК решетки объемного материала, икосаэдрическую структуру, обнаружена высокая каталитическая активность. Это привело к созданию освежителей воздуха на основе золотых наночастиц на Fe_2O_3 -подложке. Так как некоторые наночастицы из чистых металлов, например, такие как Au_{55} или Al_{13} , обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни, их можно стабилизировать лигандами, путем присоединения неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам. Наночастицы Au_{55} изучались, например, в лиганд-стабилизированном виде $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ с диаметром 1,4 нм, где PPh_3 — органическая группа.

Если бы можно было поместить в воздухе изолированную наночастицу алюминия, она немедленно окислилась бы кислородом воздуха и покрылась слоем оксида Al_2O_3 . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 80-нанометровых частиц алюминия, пассивированных кислородом, показывает, что слой Al_2O_3 на их поверхности составляет 3...5 нм. Наночастицы могут быть получены и застабилизированы в жидких средах, что исключает контакт с воздухом.

1.5.4. Электронная структура

Когда частица металла уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность состояний в зоне проводимости — верхней зоне, содержащей электроны — радикально меняется. Непрерывная плотность состояний в зоне заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут оказаться больше, чем тепловая энергия kT , что приводит к образованию энергетической щели. Изменение электронной структуры при переходе от объемного кристалла к большому кластеру, а затем — к маленькому кластеру с размерами меньше 15 атомов, показано на рис. 1.4.

Маленький кластер аналогичен молекуле с ее дискретным набором энергетических уровней, связывающими и антисвязывающими орбиталями. В конце концов, можно уменьшить кластер до размеров, при которых расстояние между противоположными гранями приблизится к длине волны электрона. В таком случае энергетические уровни могут быть получены

[. . .]



Старостин Виктор Васильевич — кандидат технических наук, доцент кафедры «Интегральная электроника» Московского института радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА). После окончания в 1960 г. Московского энергетического института работал в НИИ микроприборов (г. Зеленоград), а с 1970 г. и по настоящее время занимается педагогической и научной работой в МИРЭА. Подготовил и прочитал курсы лекций «Физические основы микроэлектроники», «Физика полупроводников», «Материалы электронной техники», «Функциональная электроника», «Технология полупроводниковых приборов и интегральных схем» и др.

Научная работа В. В. Старостина связана с получением, исследованием и применением тонких слоев сегнетоэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. В последние годы научные интересы связаны с нанотехнологиями и применением их в электронике. Имеет 65 научных и методических работ.