

Стабильность наноструктур и наноматериалов, общие технологические принципы

Функциональные "наноматериалы", преемственность рутинных и новых технологий.

Совместимость различных технологических стадий в комбинированных методах получения наноструктур и наноматериалов.

Процессы старения и деградации наноструктур и наноматериалов, обусловленные взаимодействием их фрагментов между собой и с функциональной средой.

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prg415.htm>

«Технологические схемы»

защита?

Подложка → **Фрагмент 1** → → **Фрагмент N**

Фрагмент 1

Фрагмент N

.....



«сборка»



Подложка → **Матрица** → **Фрагмент 1** → **удаление матрицы**

Классификация совместимости

Совместимость контактирующих материалов в наноструктуре



При эксплуатации



При изготовлении



Совместимость наноструктуры и изделия (устройства)



**Факторы
температуры
и среды**

Метрологические требования

**Возможности
контроля**

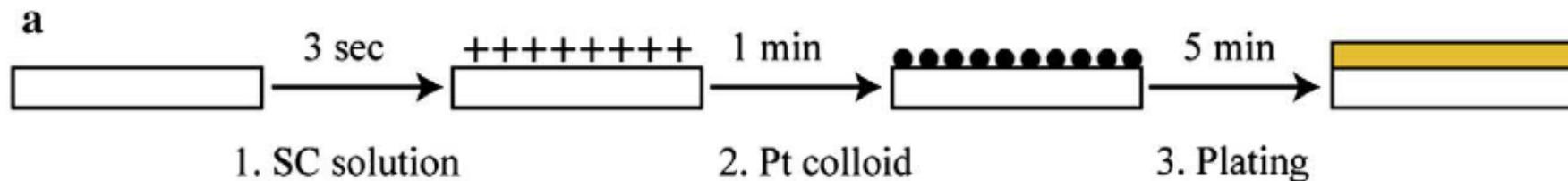
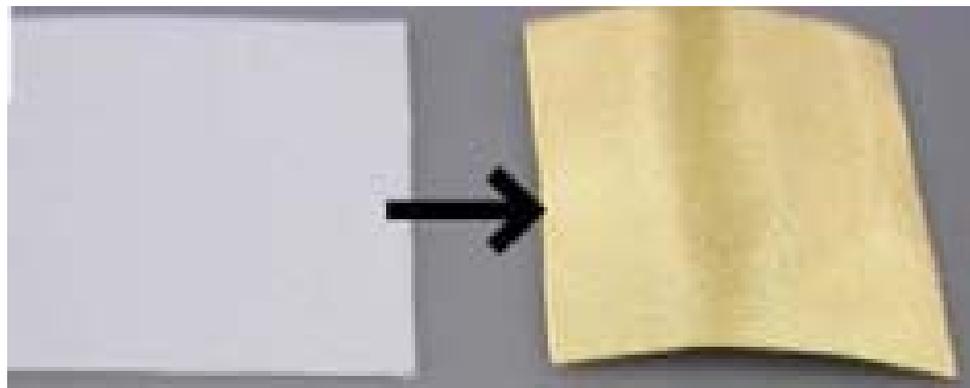
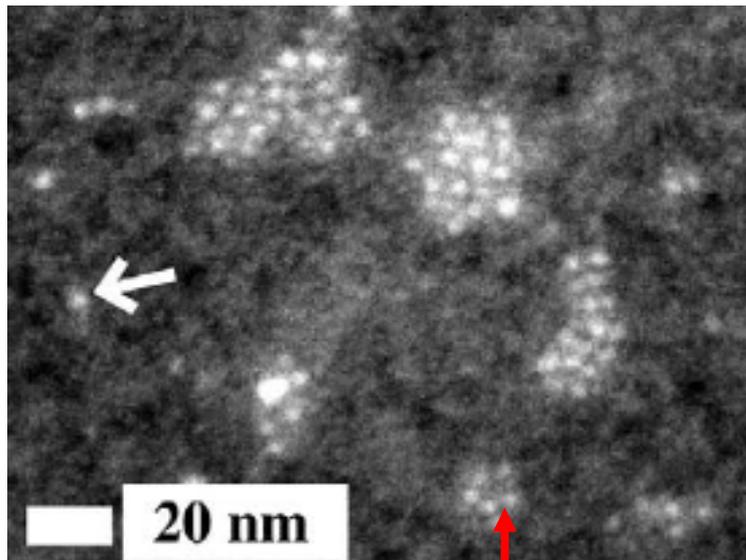


Режим работы устройства

Коллоидные «зародыши» - сенсбилизация при химическом осаждении

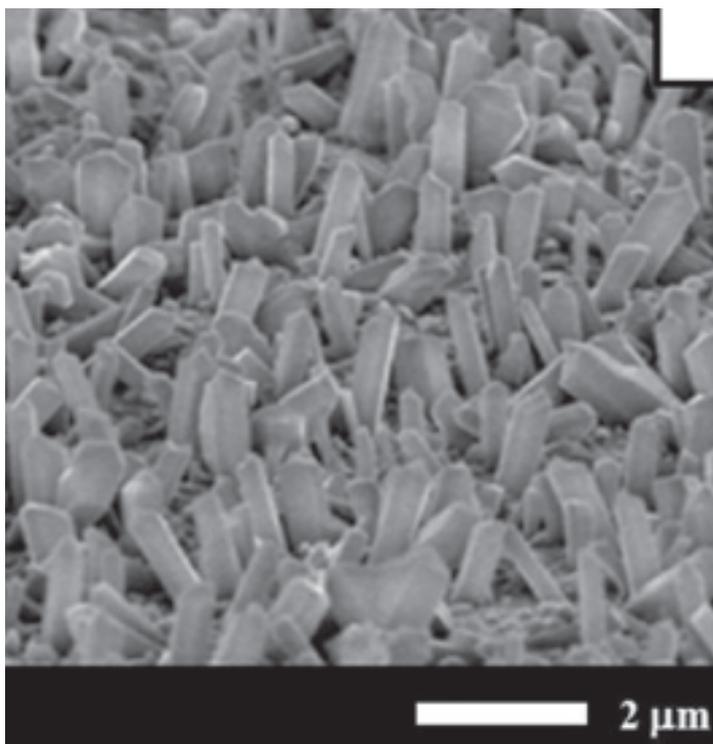
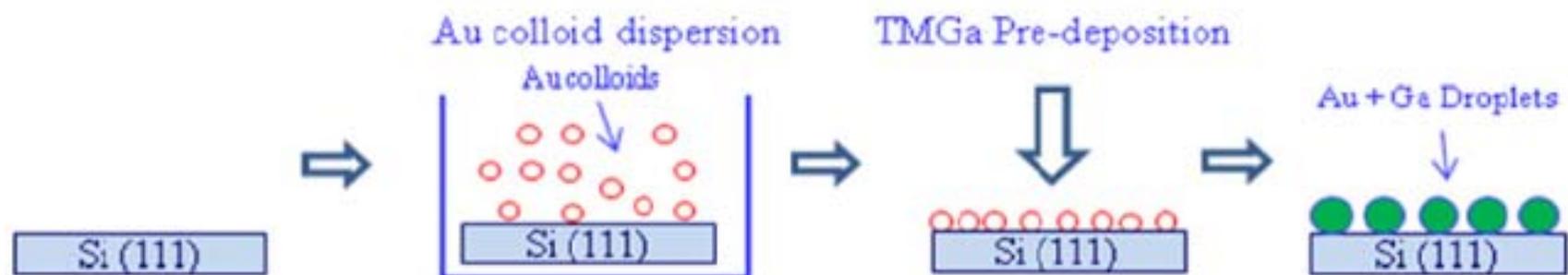
например, металлизация полимеров

ПРИМЕР

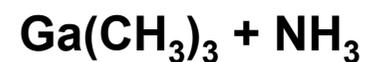
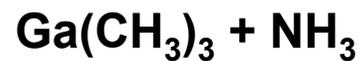


Стеарил-триметиламмония хлорид

Коллоидные «зародыши» для роста низкоразмерных объектов



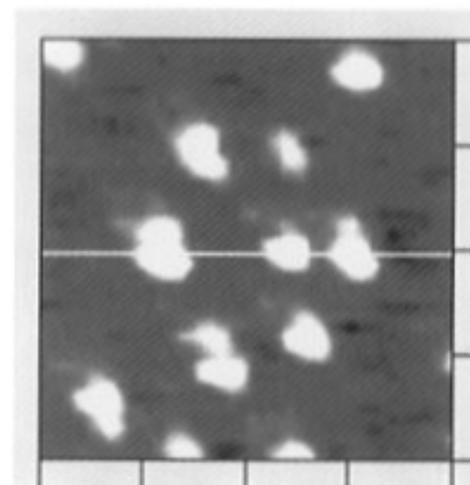
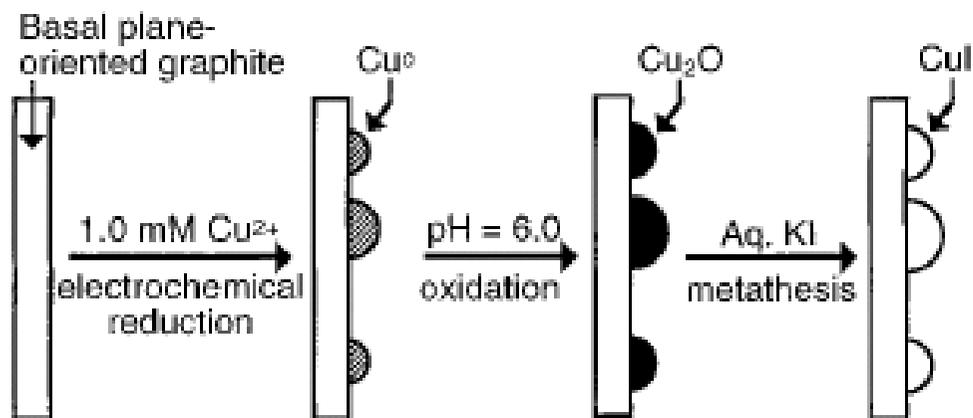
MOCVD:



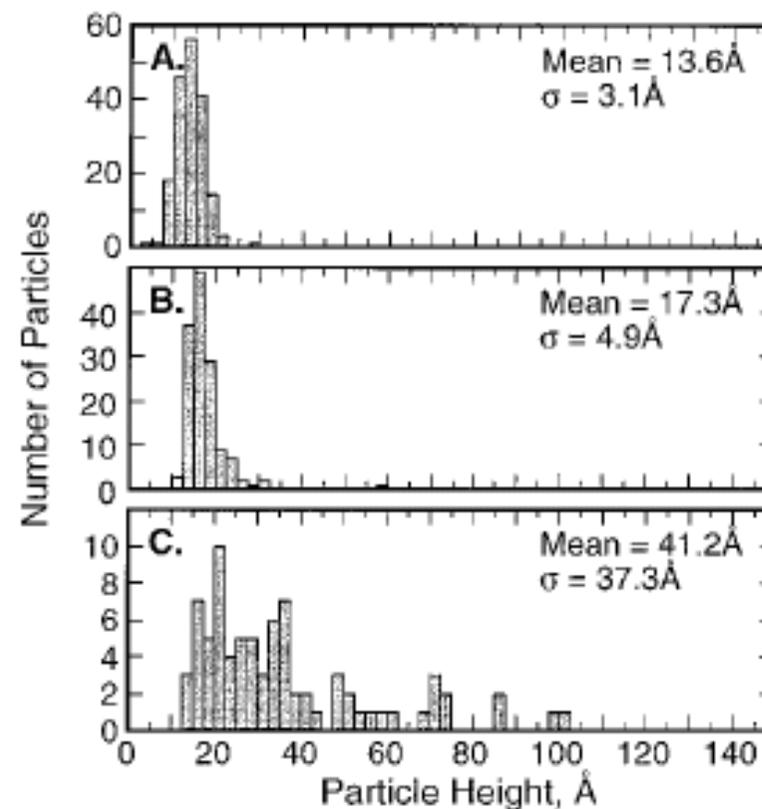
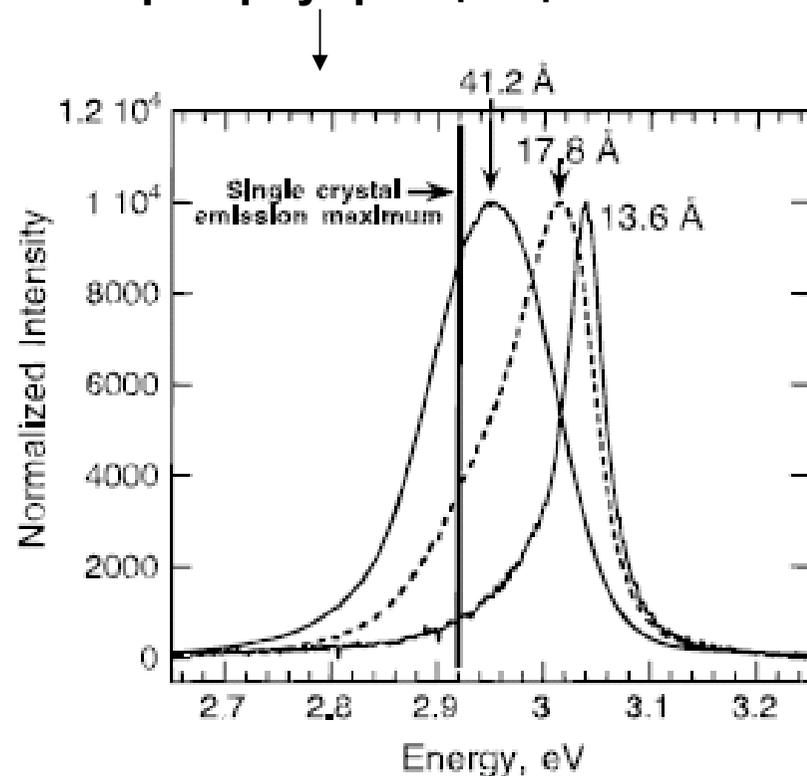
ПРИМЕР

Гибридные «мокрые» методы

ПРИМЕР

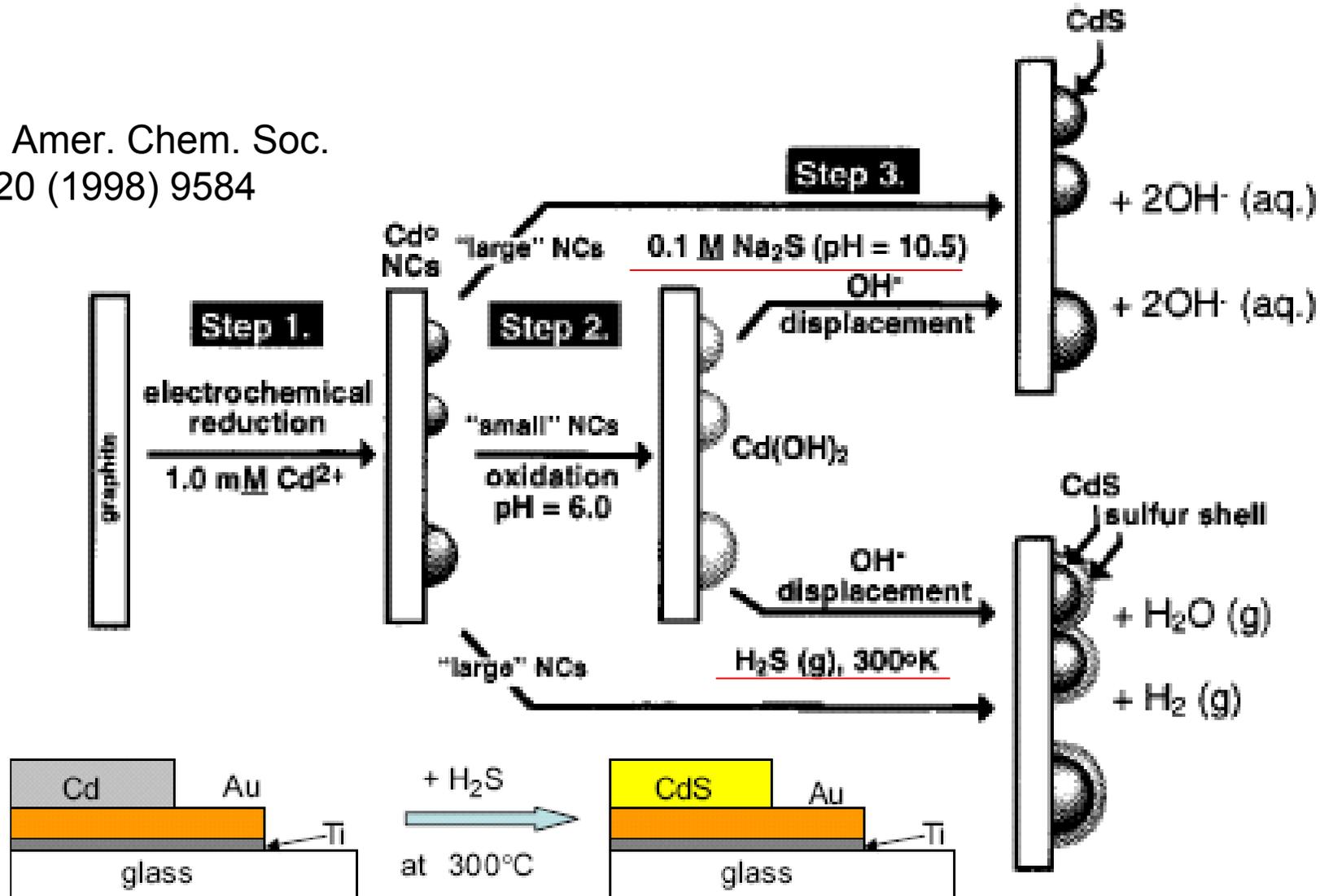


Спектры флуоресценции

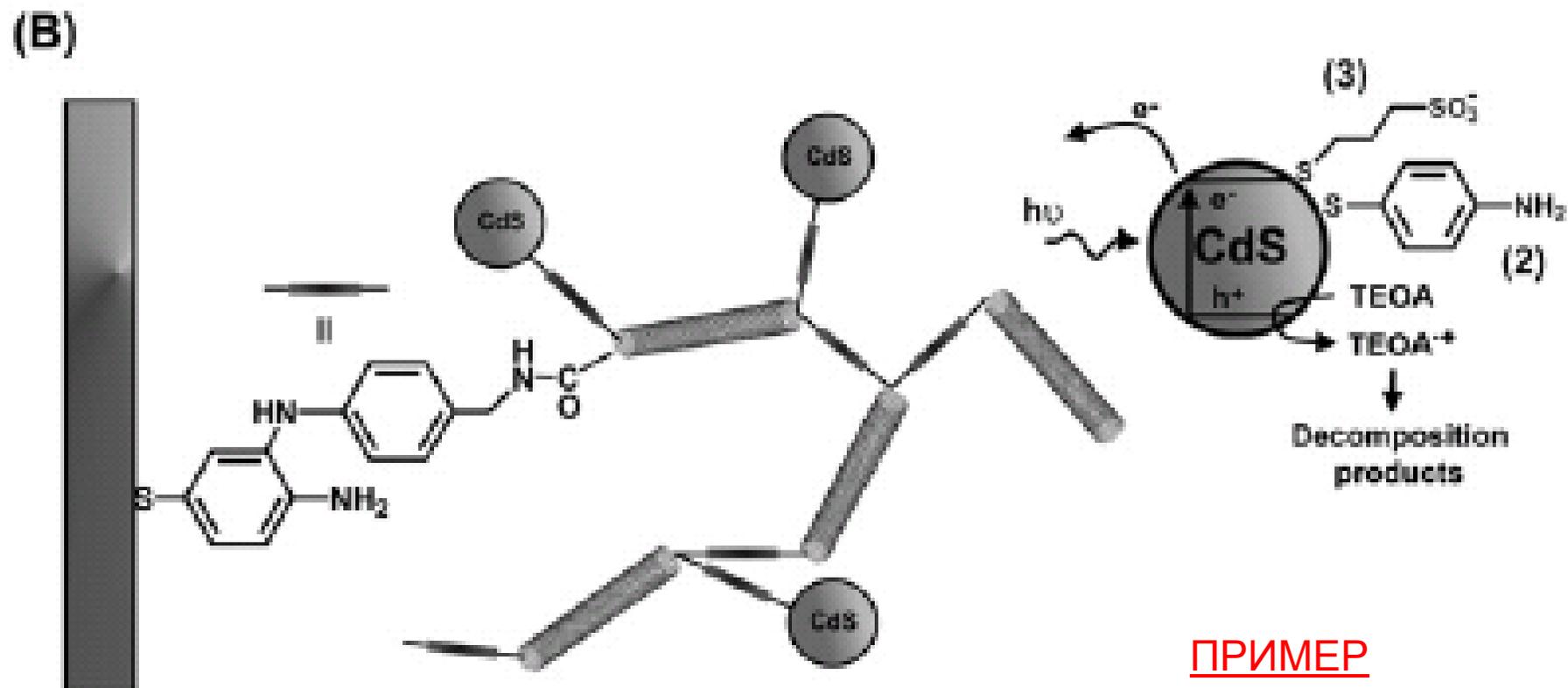
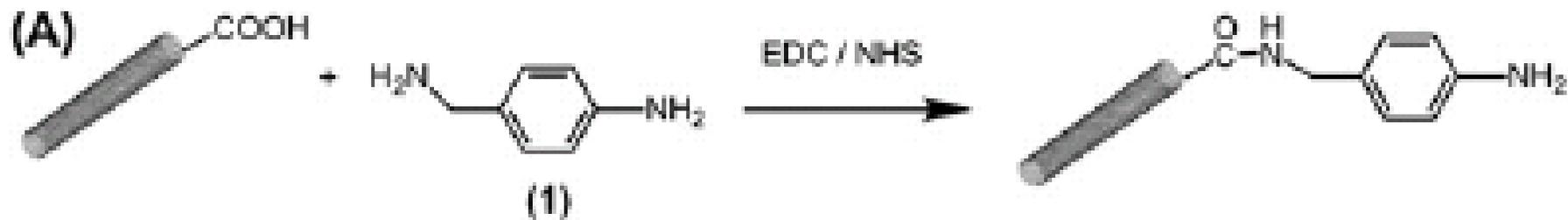


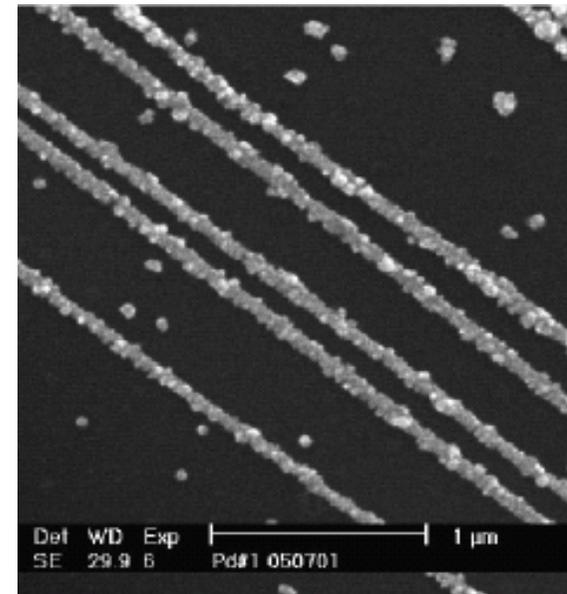
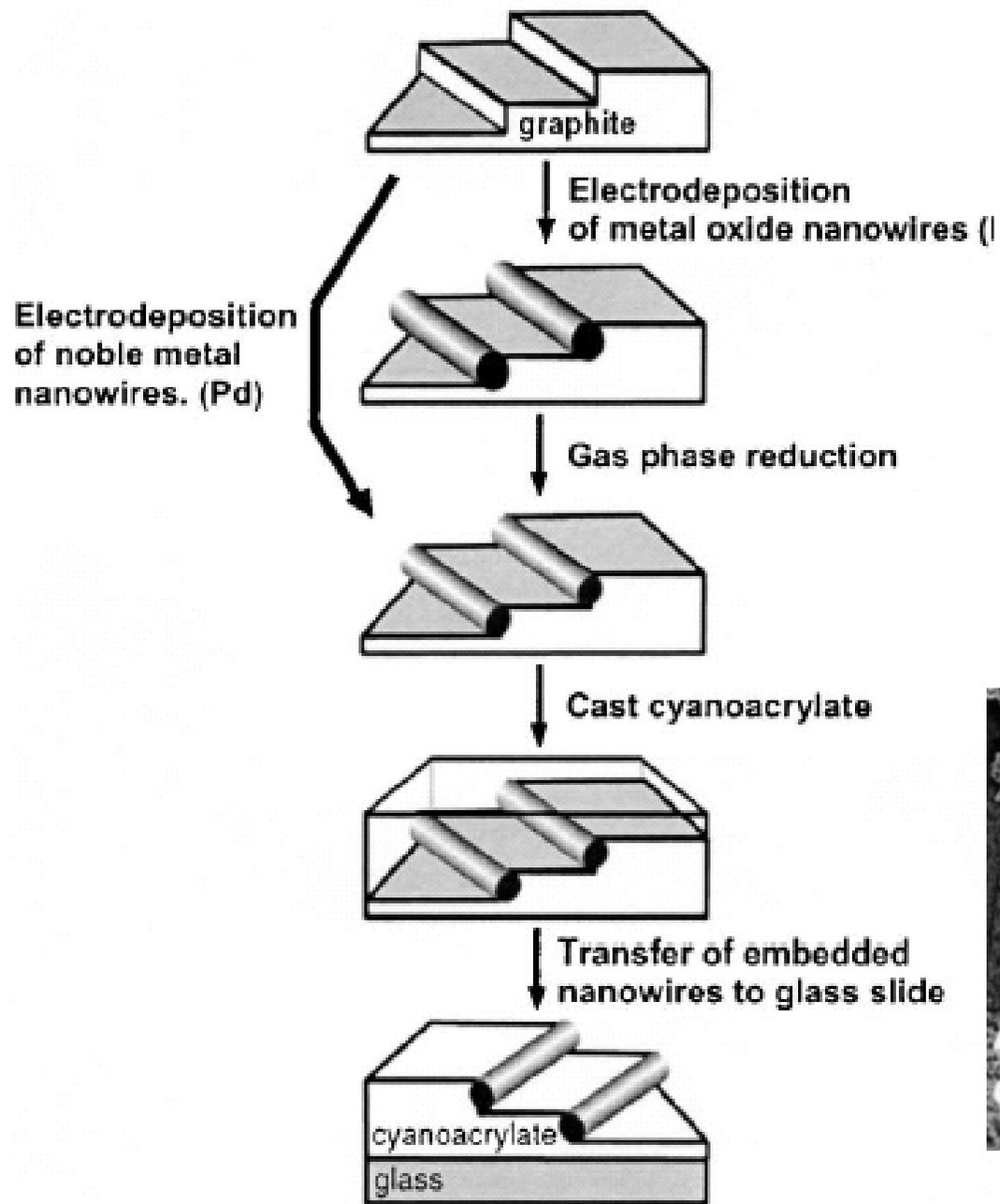
Гибридные «мокрые» методы + стадии в газовой фазе

J. Amer. Chem. Soc.
120 (1998) 9584

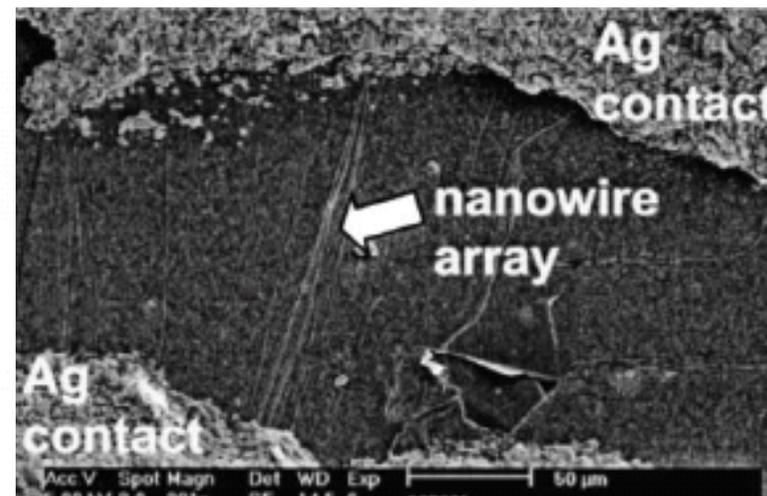


Гибридные «мокрые» методы + «функционализация» нанобъектов





Pd



Кoeffициенты термического расширения (thermal expansion coefficients)

$\alpha_l = (1/l)(dl/dT)$ коэффициент линейного термического расширения (КЛТР)

$\alpha_V = (1/V)(dV/dT)$ коэффициент объемного термического расширения

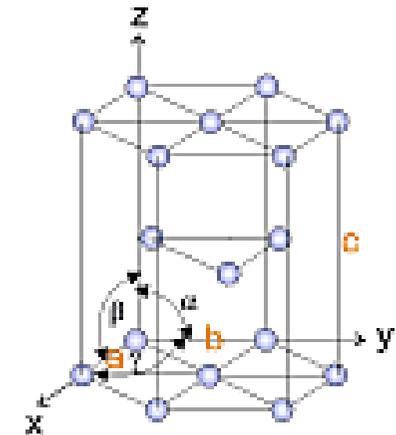
Зависят от температуры!

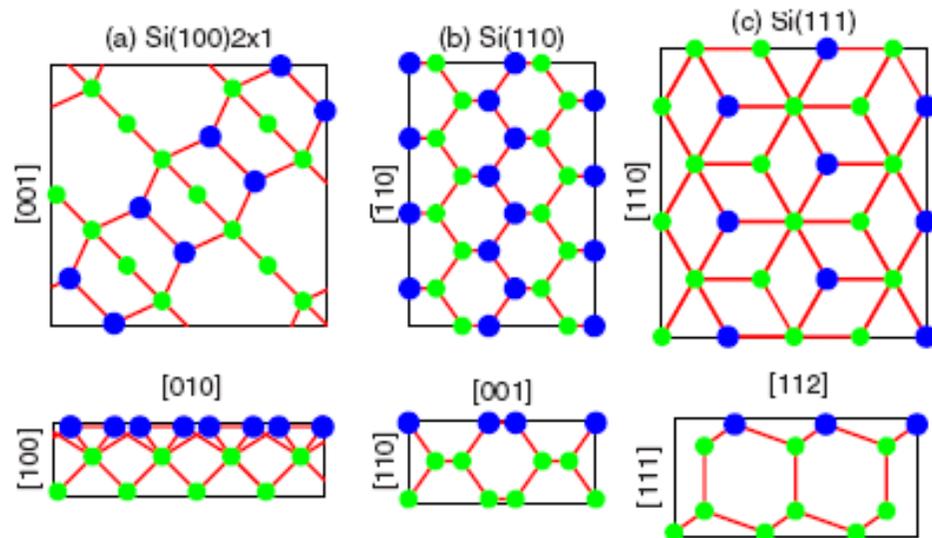
Анизотропия термического расширения

Rare
earth
metal

Expansion $\alpha_i \times 10^6$
($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

	α_a	α_c	α_{poly}
α_{Sc}	7.6	15.3	10.2
α_{Y}	6.0	19.7	10.6
aLa	4.5	27.2	12.1



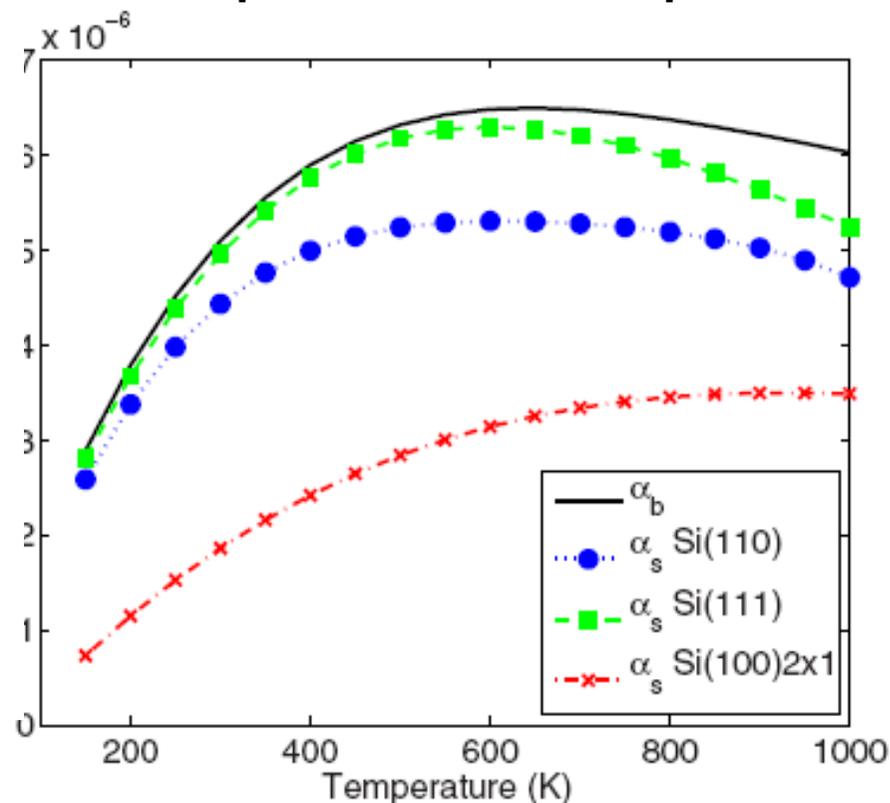
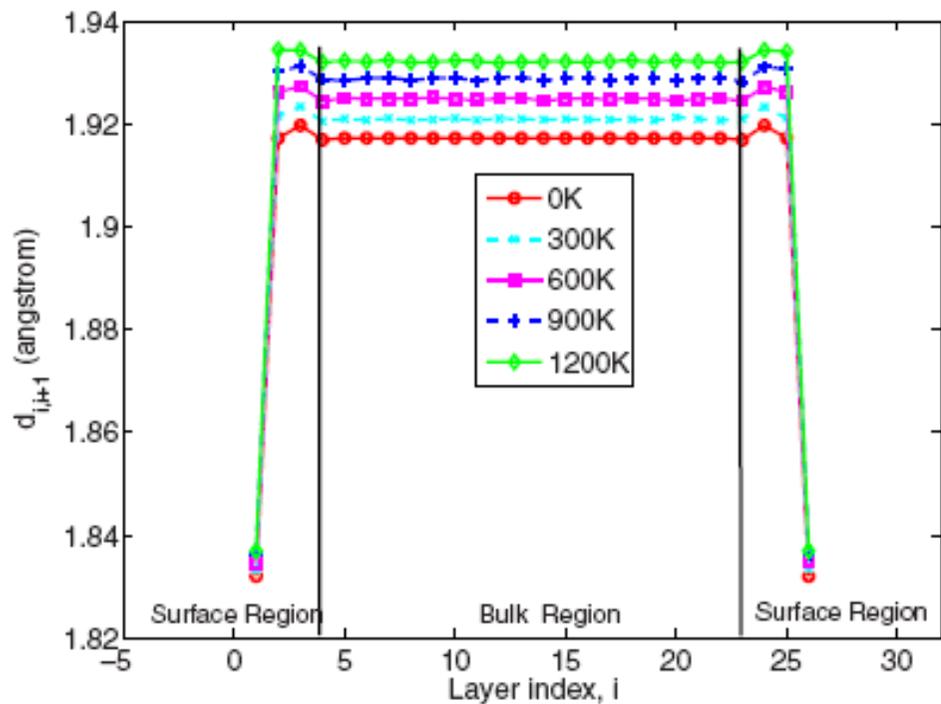


Поверхностная деформация

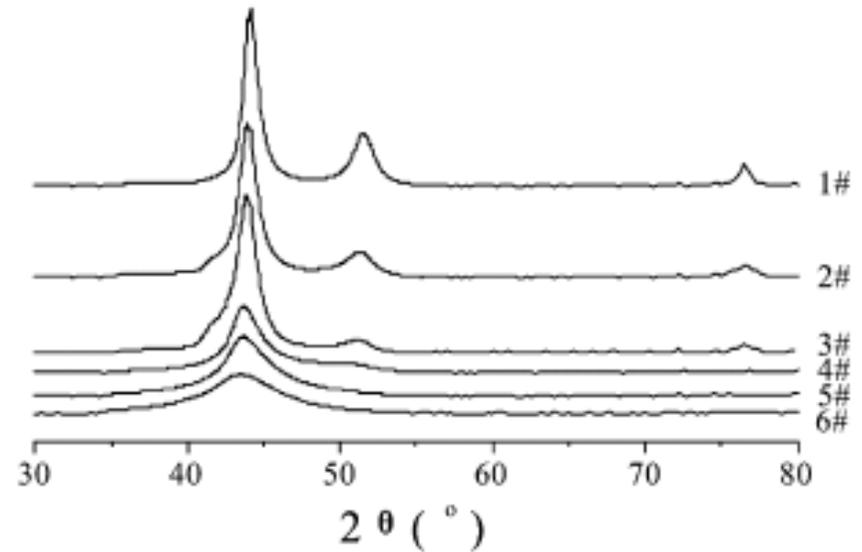
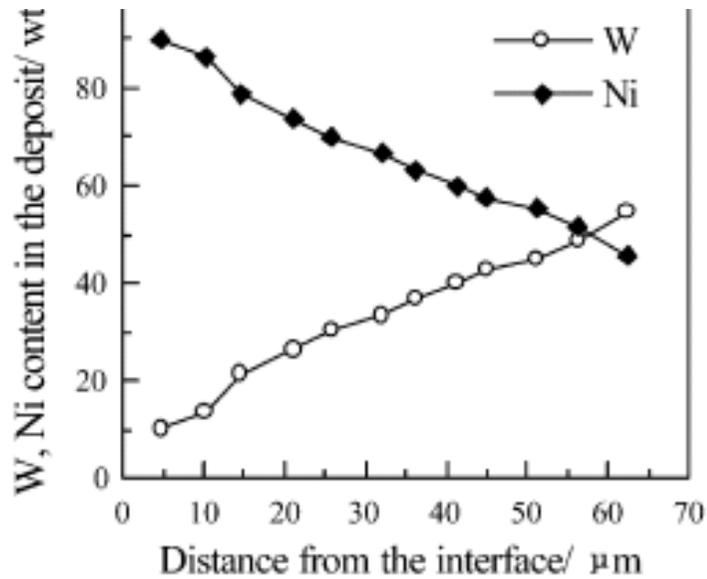
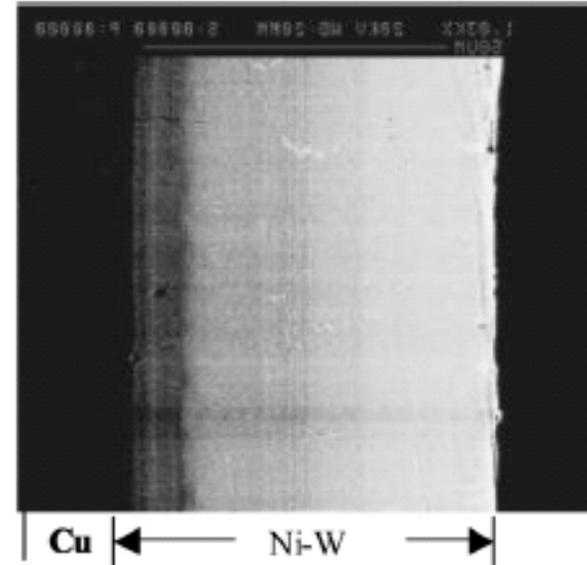
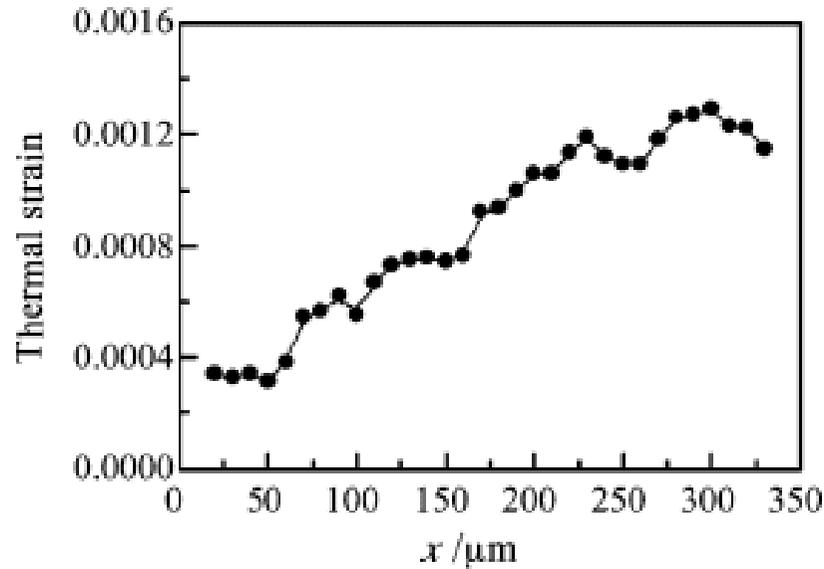


различия коэффициентов
термического расширения
в объеме и тонких пленках

монокристаллический кремний

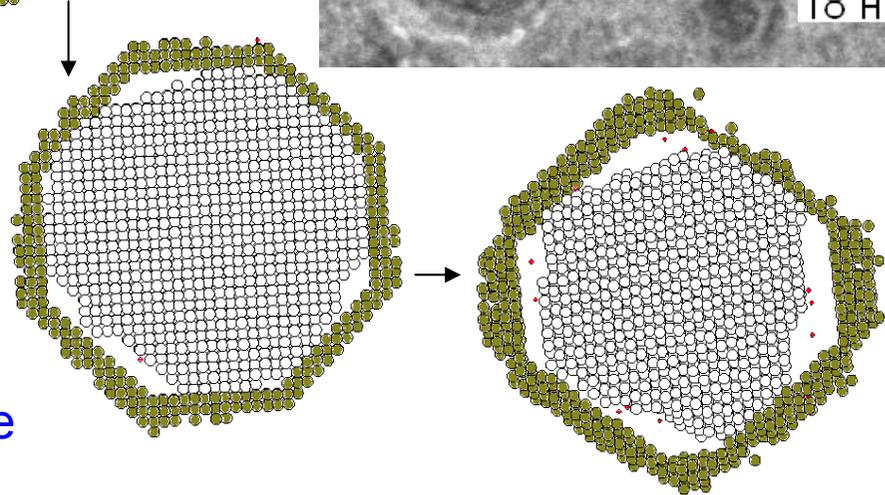
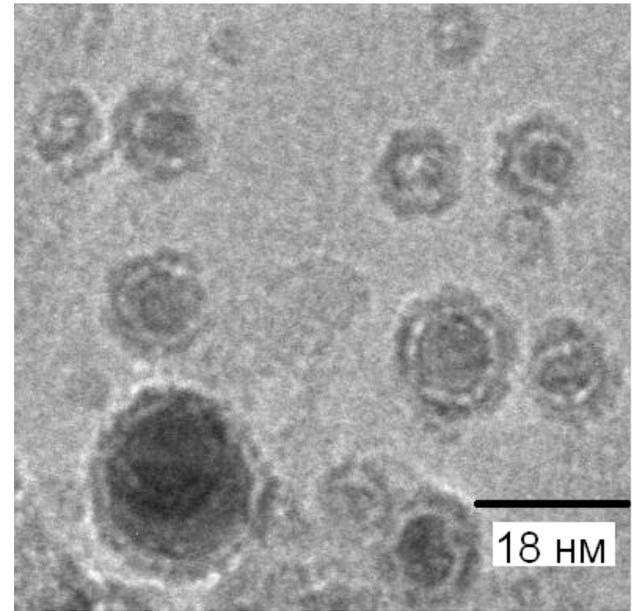
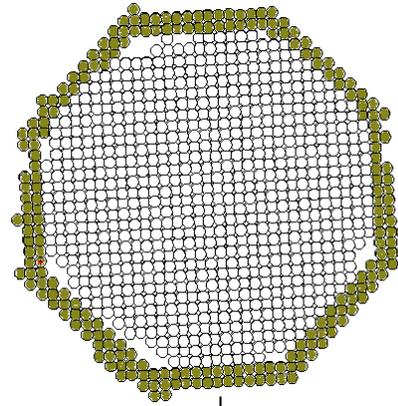
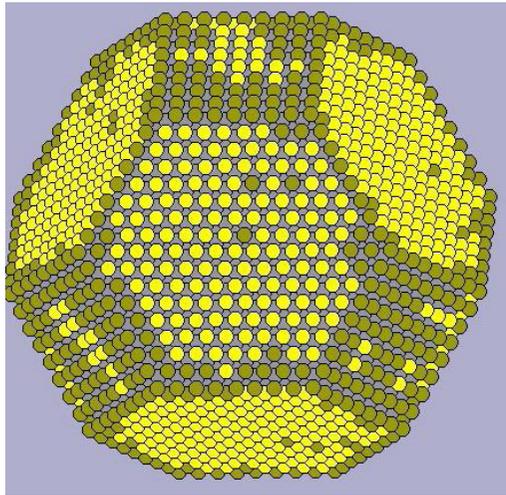


Градиентное осаждение – плавные переходы



рентгеновская дифракция

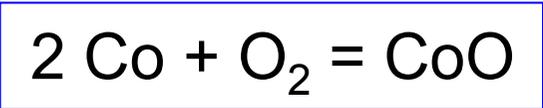
Окисление малых частиц кислородом



Зависимость адсорбции кислорода от кристаллографической ориентации:

- вершины
- ↓
- ребра
- ↓
- грань (100)
- ↓
-
- грань (111)

Факторы, благоприятствующие адсорбции:
координационная ненасыщенность, малая плотность упаковки

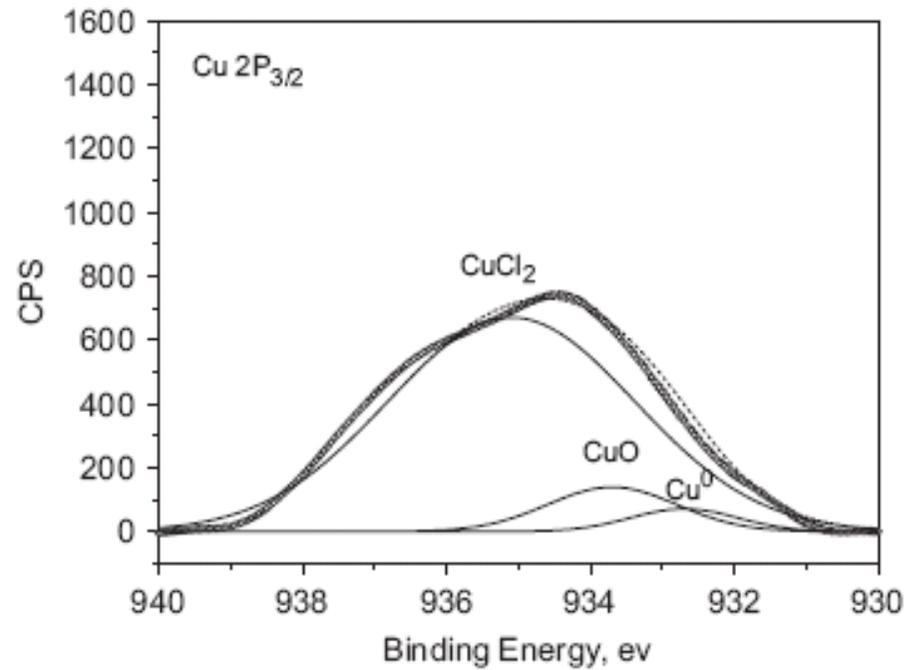
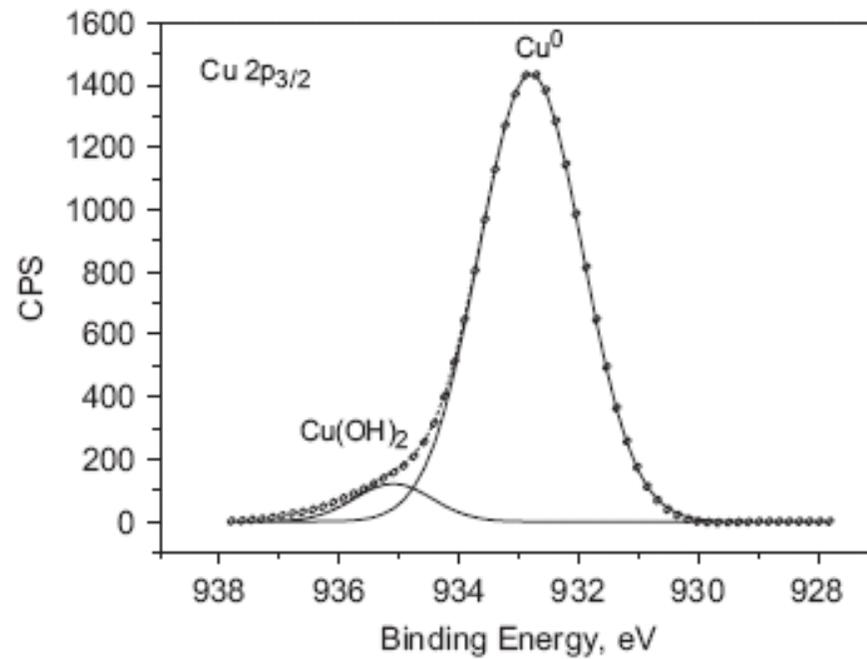


П.А.Чернавский и др., 2009

Различие коэффициентов диффузии O и M

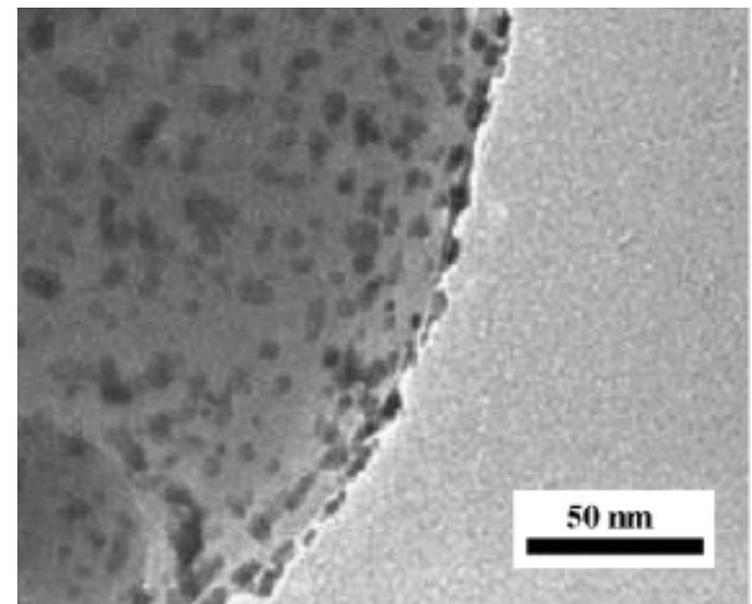
↓
пустоты

Взаимодействие металла с примесями-окислителями



хлорсодержащие органические
вещества

нитрат и его органические производные



Кинетика взаимодействия

«истинная» константа скорости

истинная поверхность

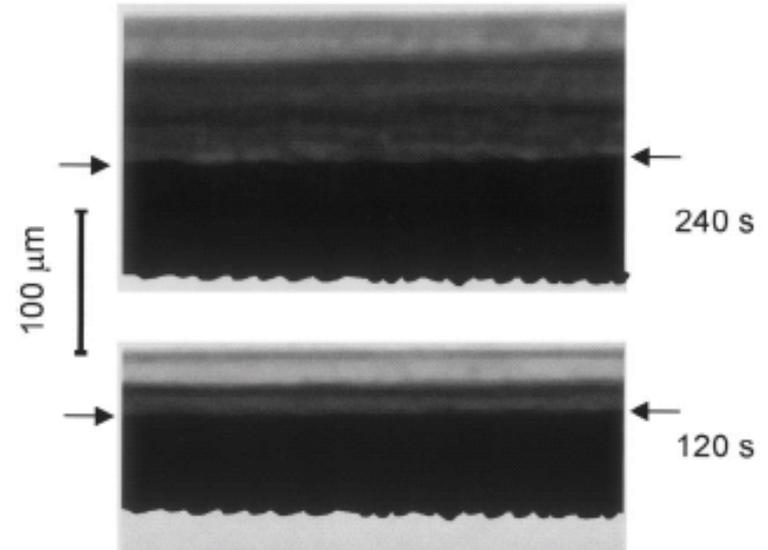
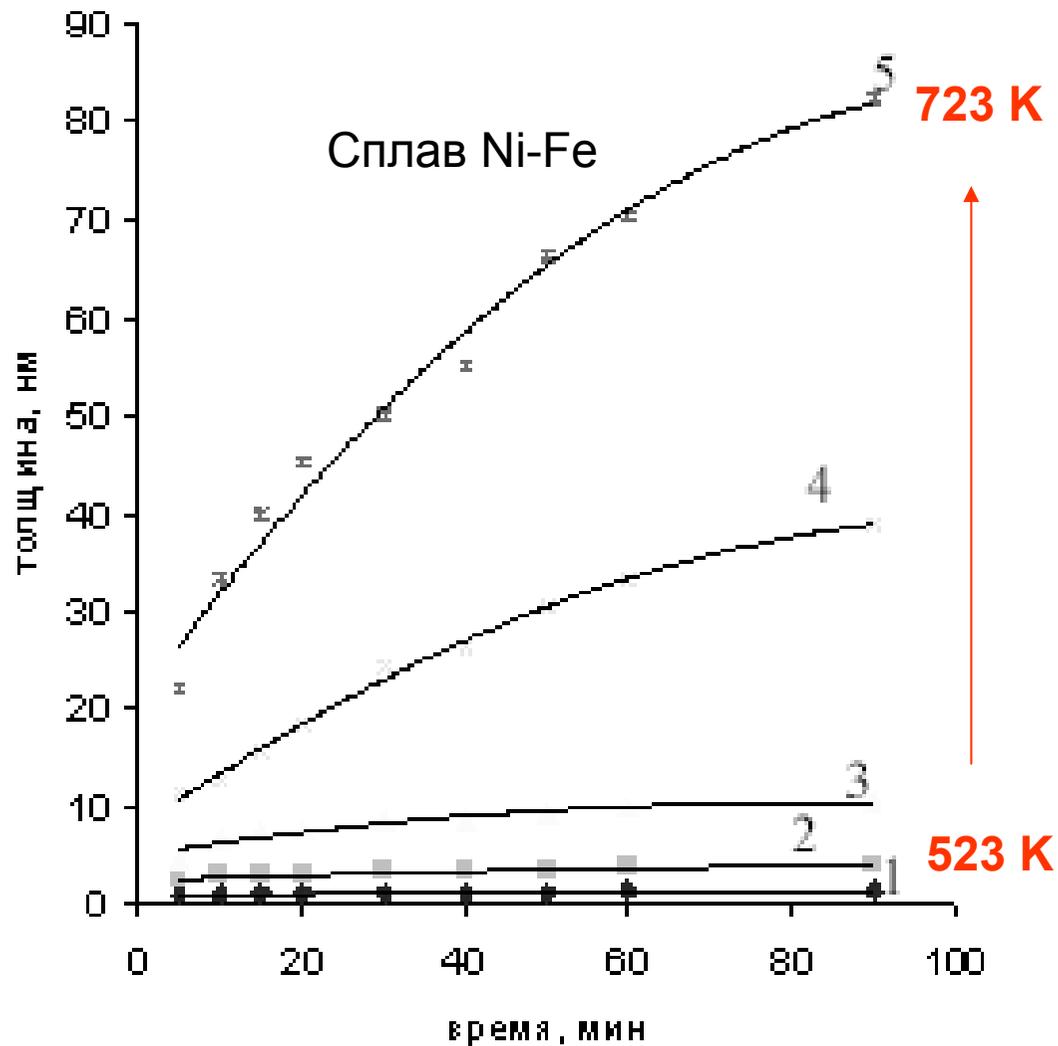
концентрация окислителя в среде

$$-d[C_w]/dt = k_{SA} a_s \rho_m [C_w] = k_{SA} \rho_a [C_w] = k_{obs} [C_w]$$

наблюдаемая константа скорости

d_{AV} (nm)	k_{obs}^b (h ⁻¹)	$k_{SA} \times 10^{-2b}$ (L m ⁻² h ⁻¹)
7	1.644 ± 0.174	24.90 ± 2.64
10	2.046 ± 0.132	22.49 ± 1.45
18	0.342 ± 0.042	4.57 ± 0.57
26	0.209 ± 0.011	3.03 ± 0.16
29	0.264 ± 0.03	3.75 ± 0.42
—	0.028 ± 0.002	0.20 ± 0.02

Кинетика роста оксидной пленки



Методы контроля:

- эллипсометрия
- профилометрия
- микроскопия на поперечных срезах
- аналитические методы

Взаимодействие с влажным воздухом

Оксиды $\text{In} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$

Гидроксиды



Оксогидроксиды

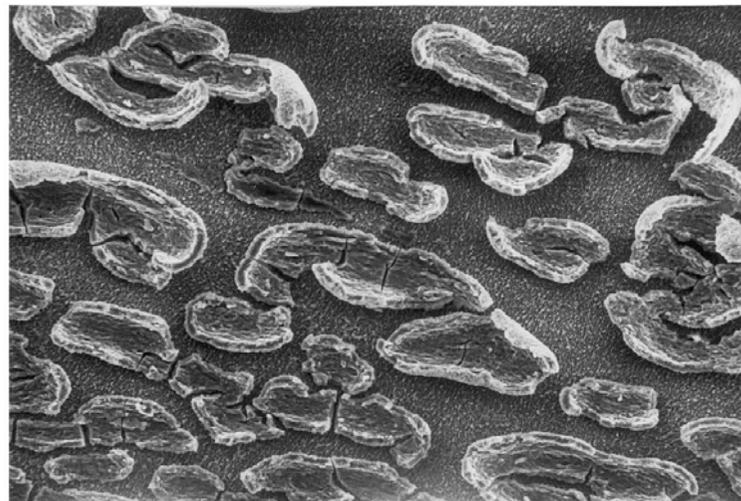
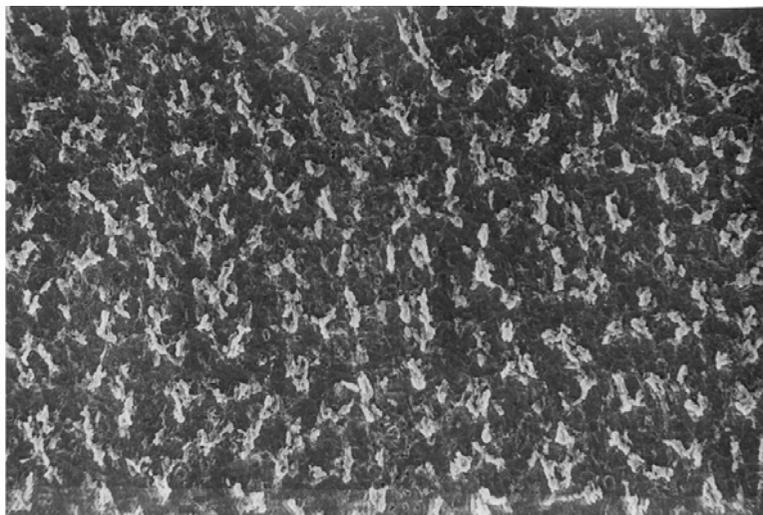


Оксокарбонаты

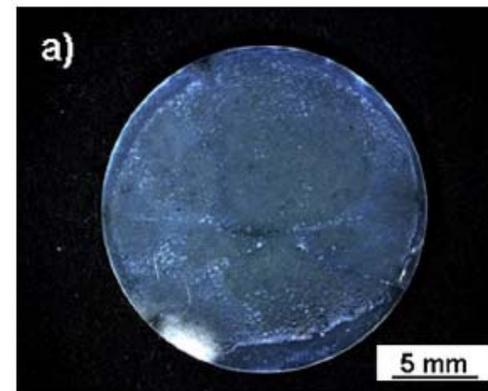
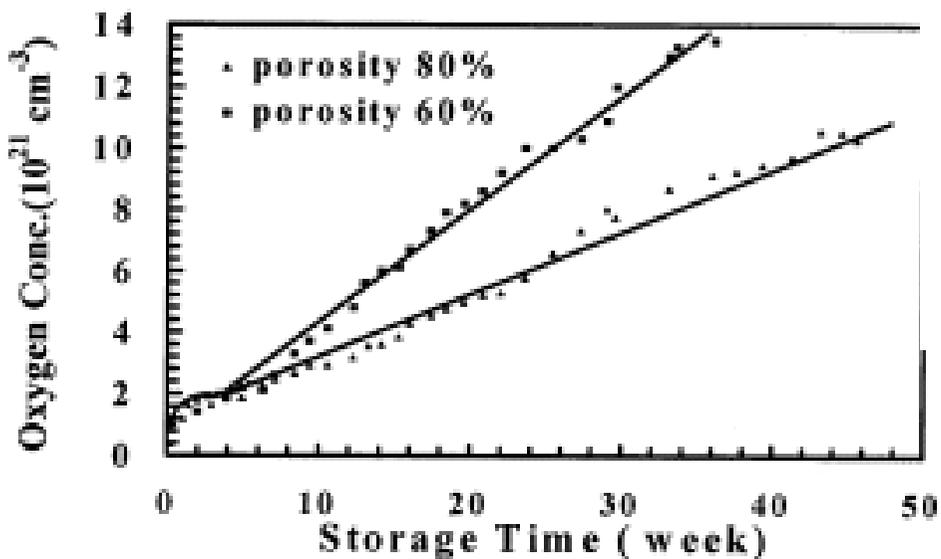
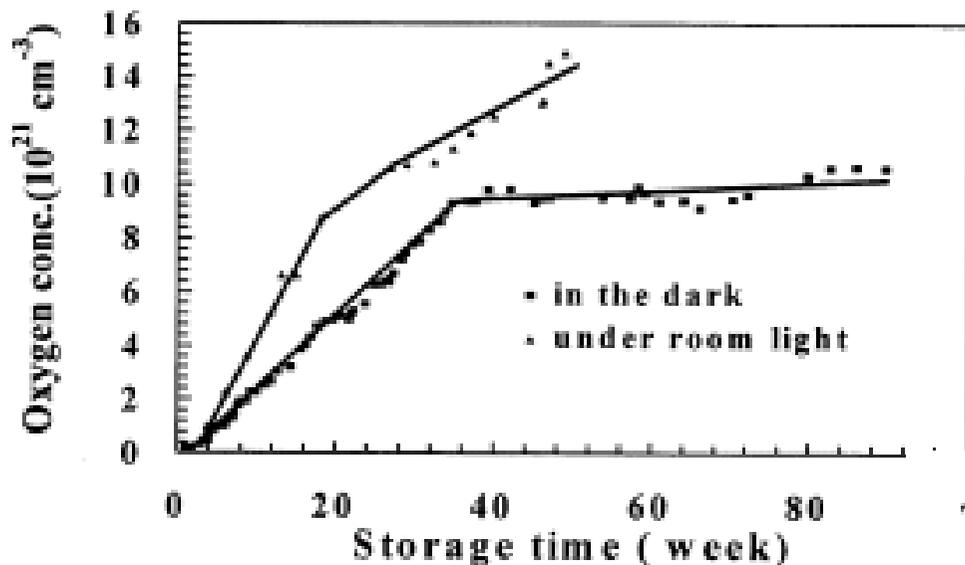
Плотные «защитные» пленки:
Ti, Al, Cr (от несколько нм)



Рыхлые проницаемые пленки

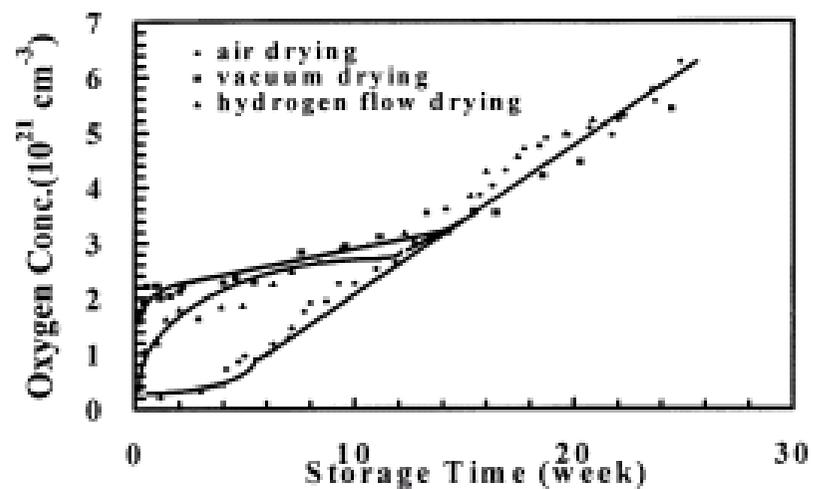


«Естественный» оксид на кремнии



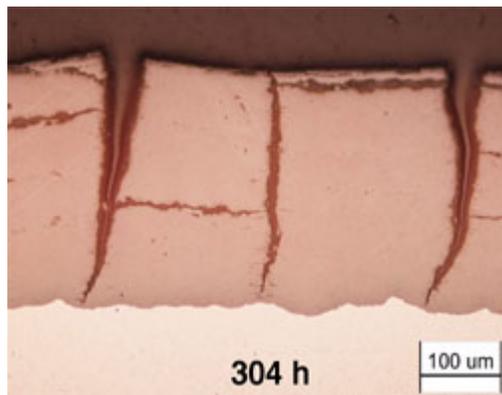
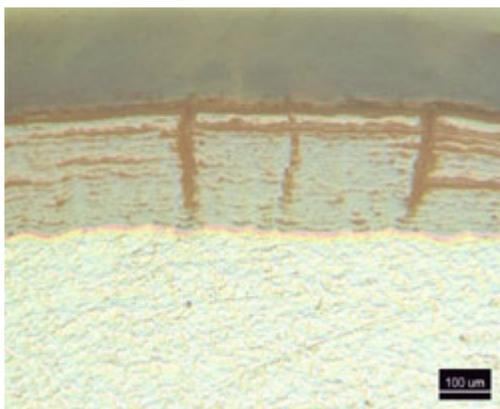
освещение

влажность

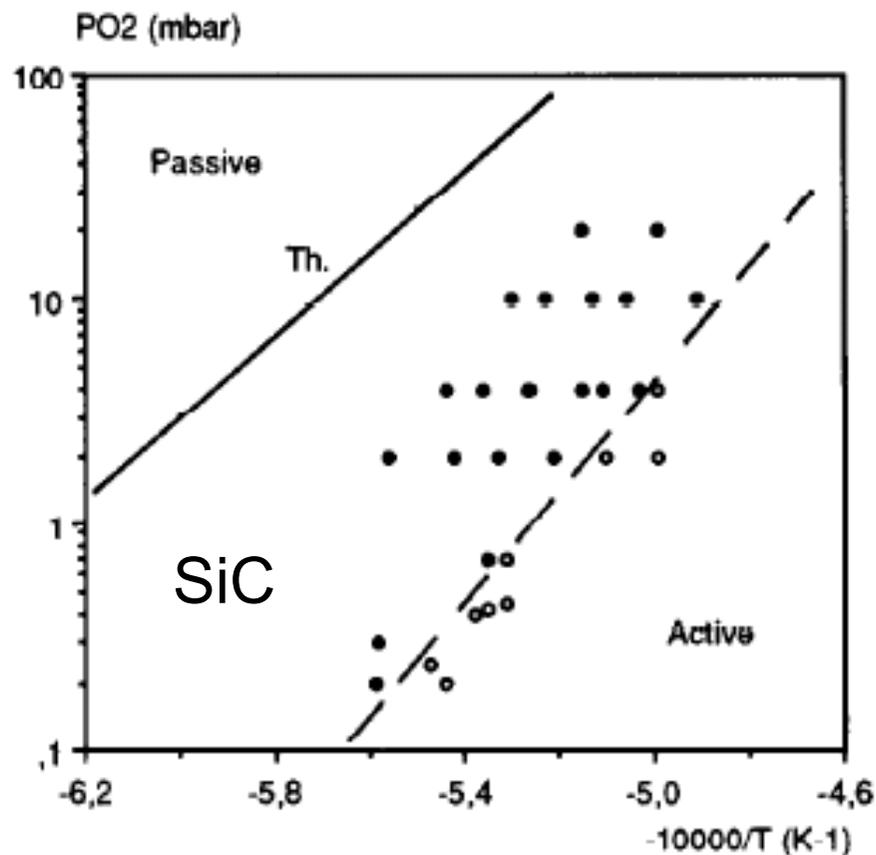


пористость

Плотные пленки больших толщин: растрескивание



Оксидные пленки на бинарных полупроводниках: регулирование свойств условиями окисления

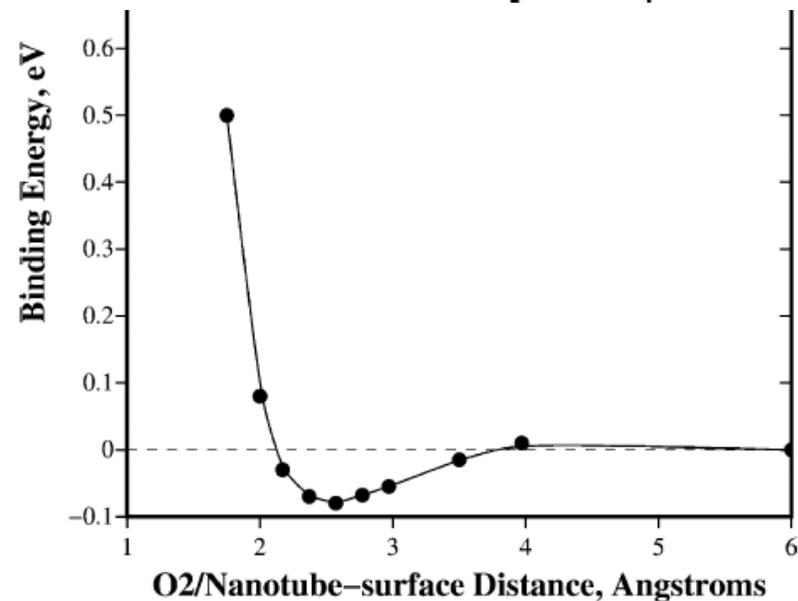
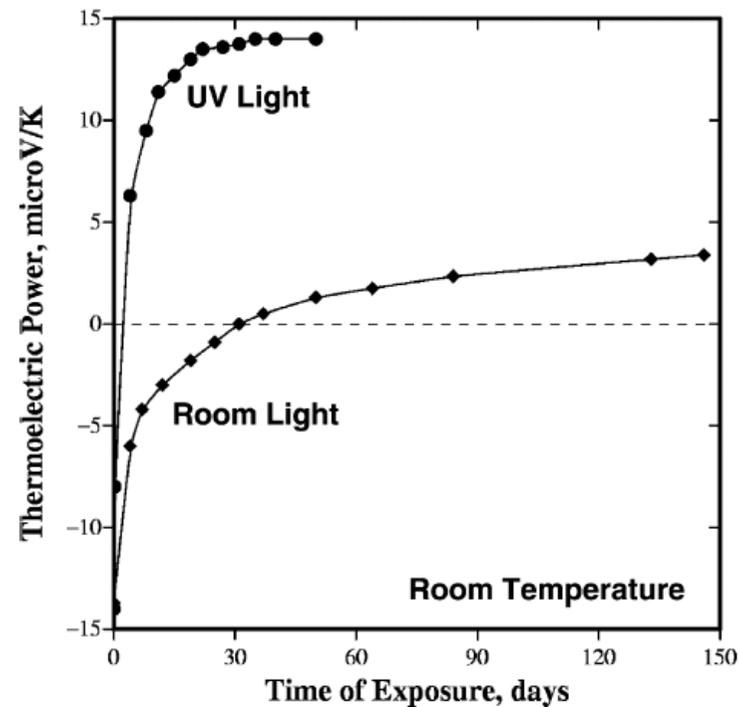
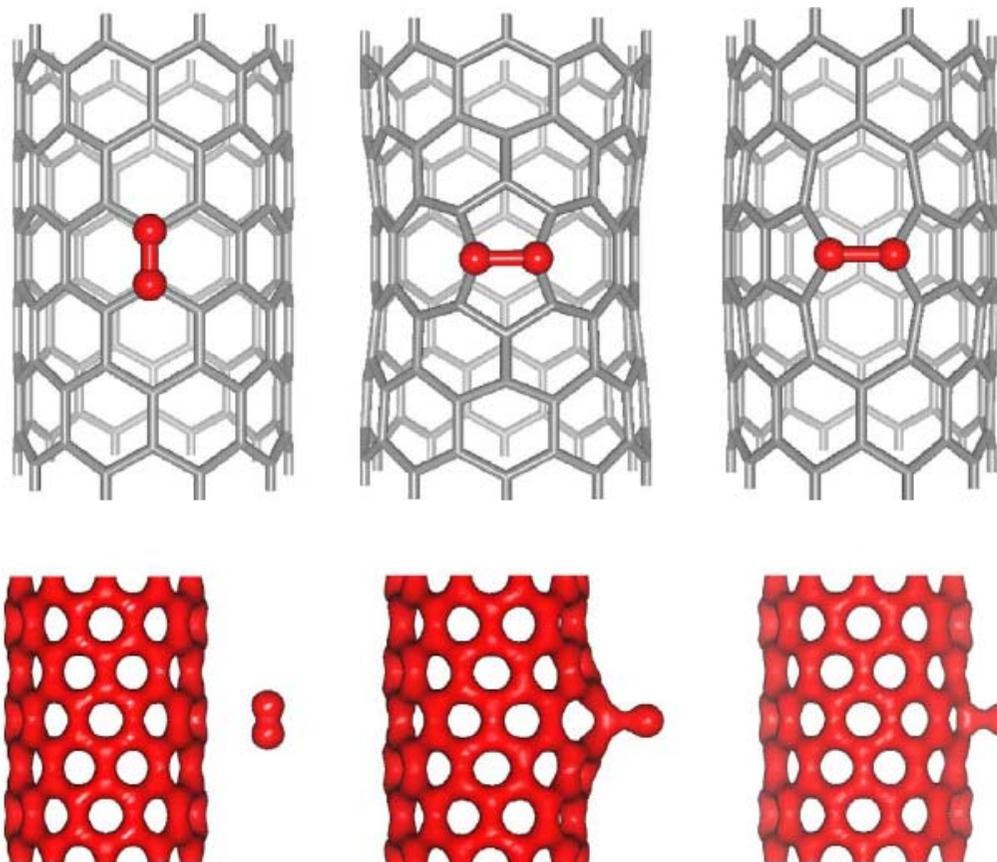


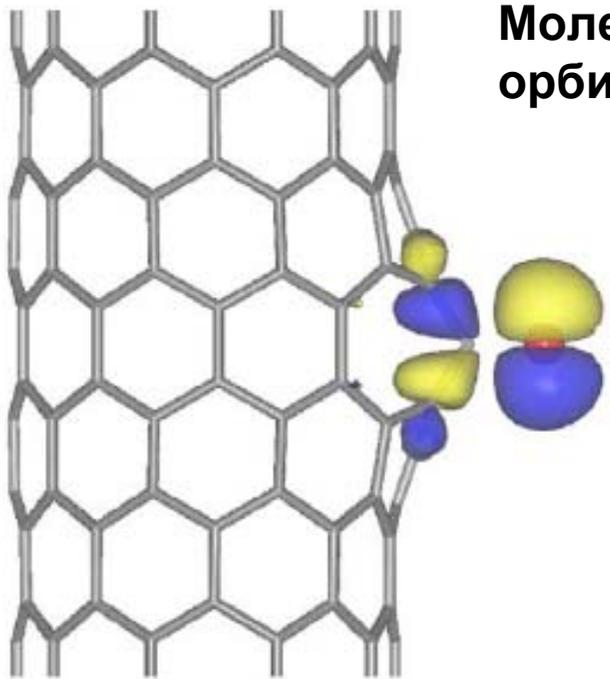
J European Ceram Soc 16 (1996) 55

Окисление углеродных нанотрубок

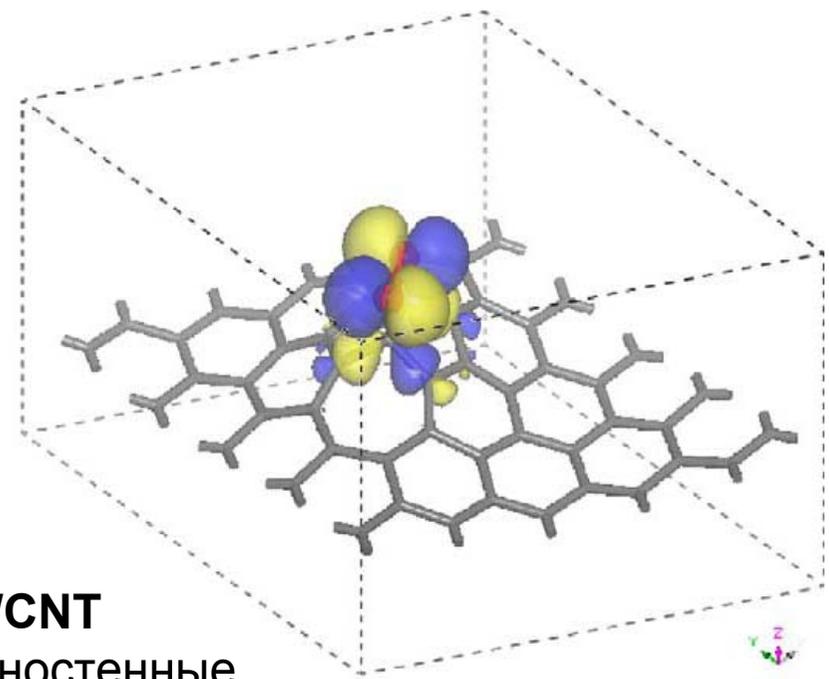
При выдержке на воздухе появляются металлические свойства

Эффект зависит от освещения →

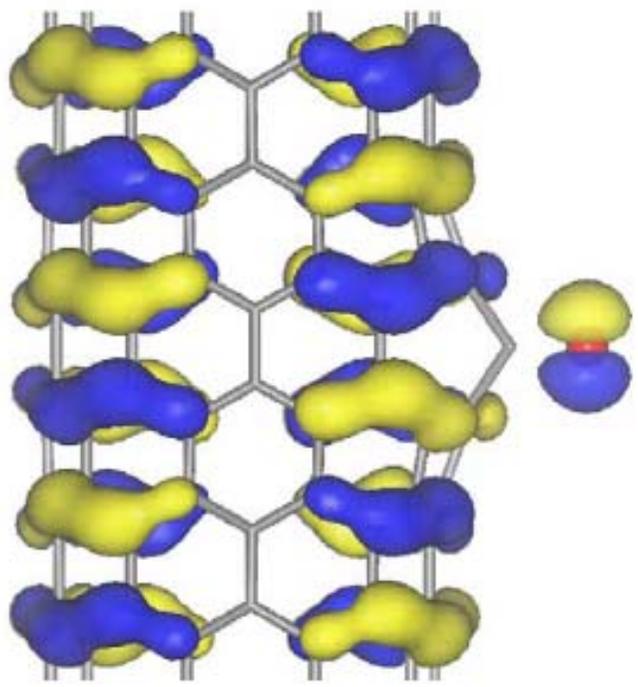




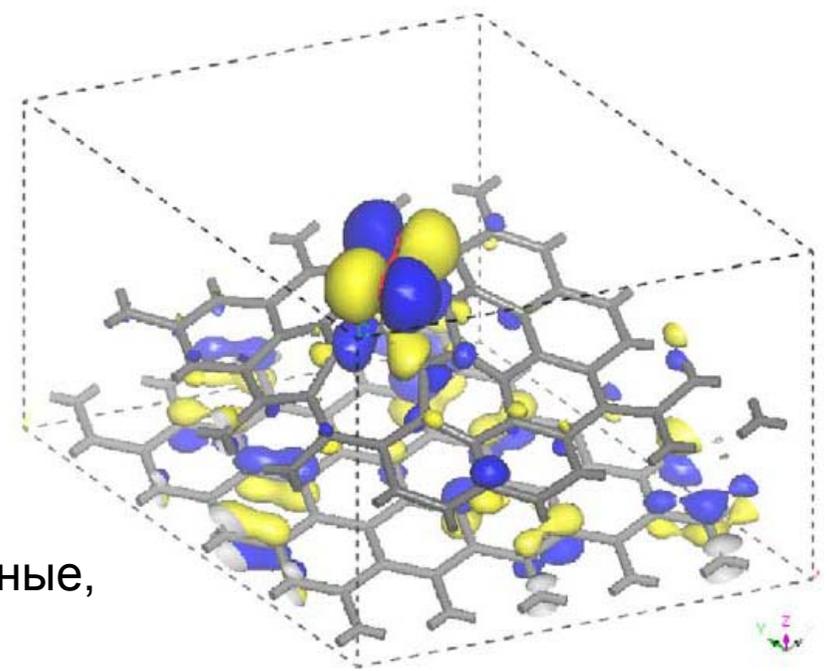
Молекулярные орбитали

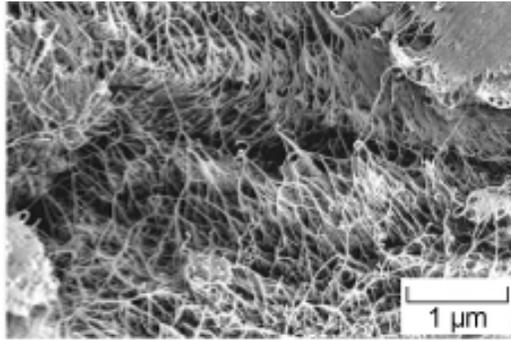
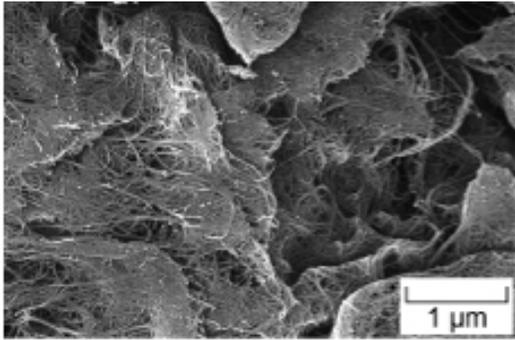


SWCNT
(одностенные,
single wall)

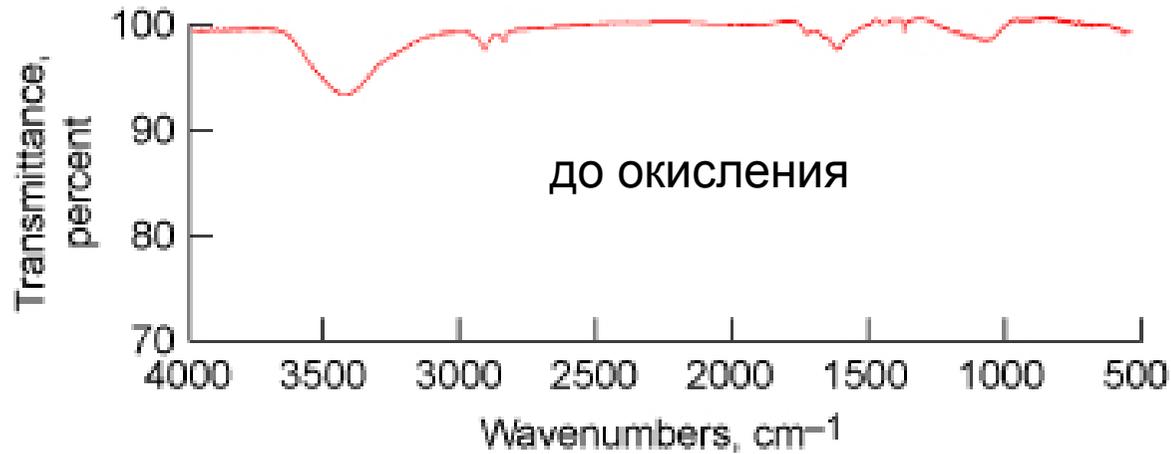


MWCNT
(многостенные,
multi-wall)





Обратимое фотоокисление наноразмерных углеродных объектов



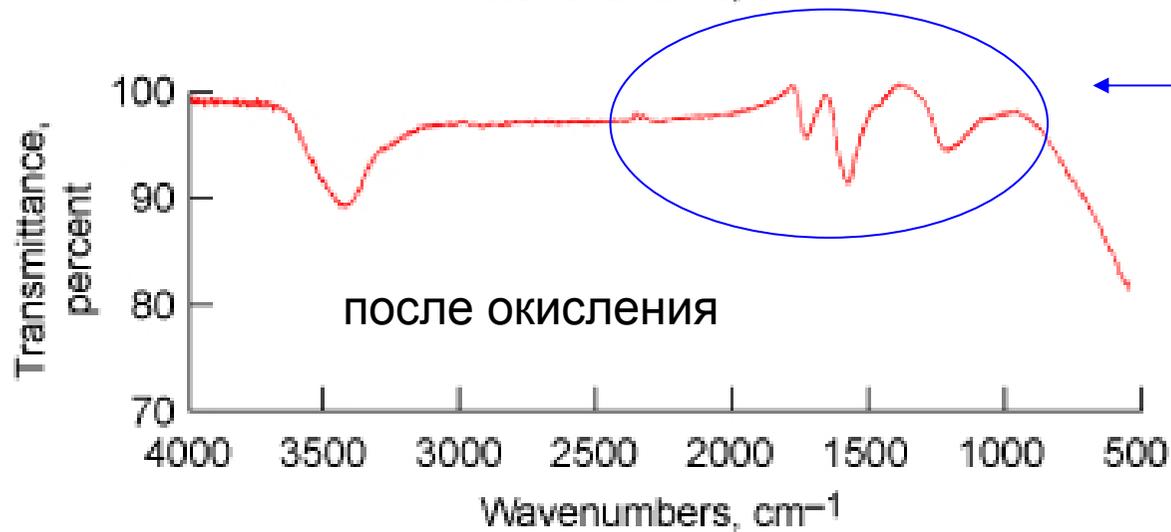
FTIR (ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием)

Функциональные группы:

—COOH

—C=O

—C—O—C—



Glenn Research Ctr Rep
2006

Оствальдовское созревание (Ostwald ripening)

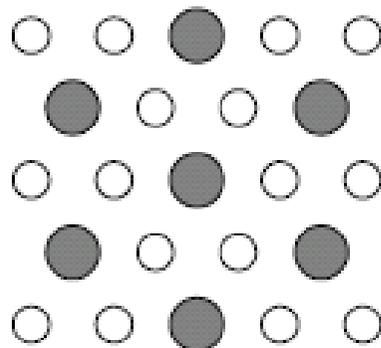
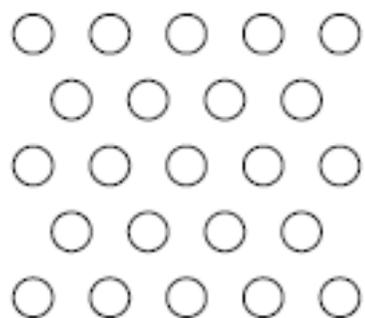
неравновесные
наноразмерные
фрагменты



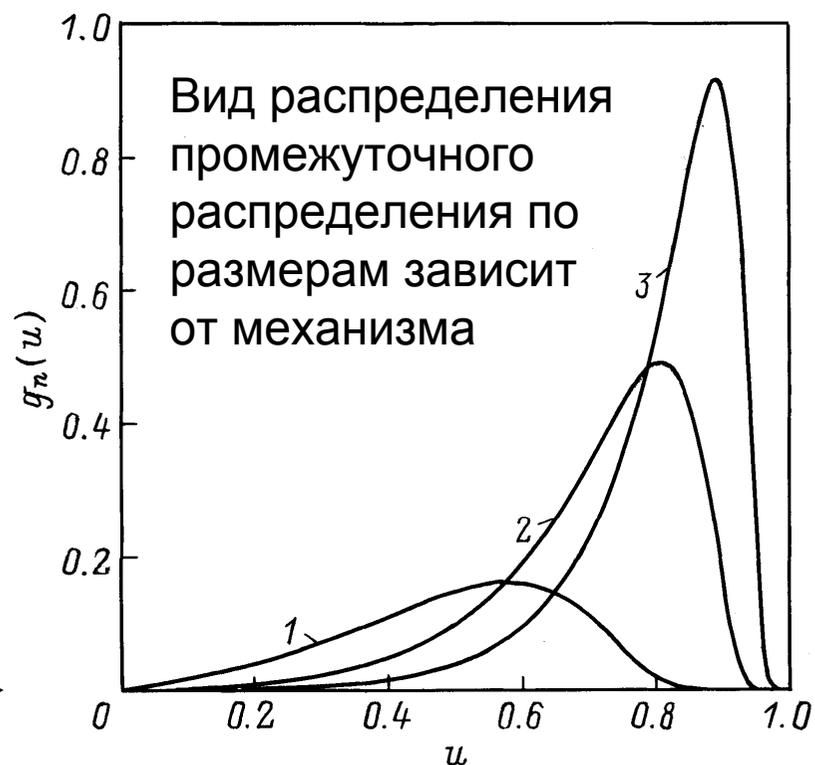
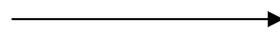
- поверхностная диффузия
- дислокационная диффузия
- миграция кластеров
- растворение-осаждение



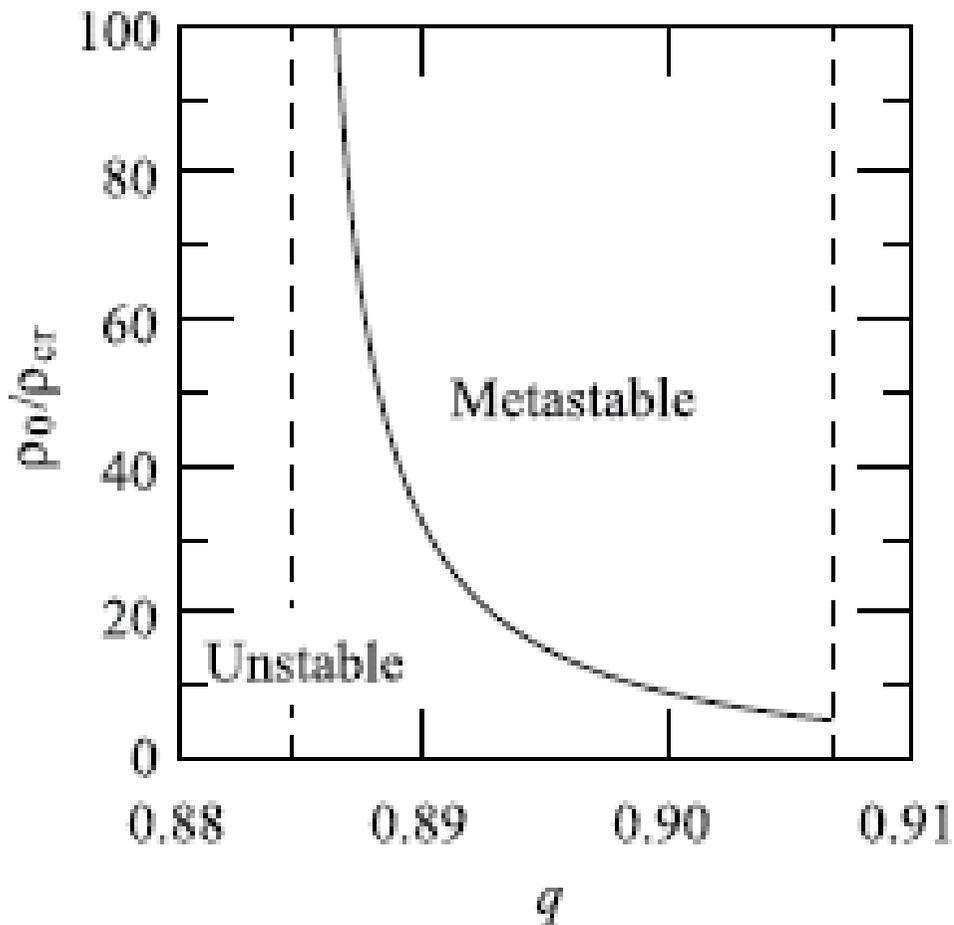
равновесная
конфигурация



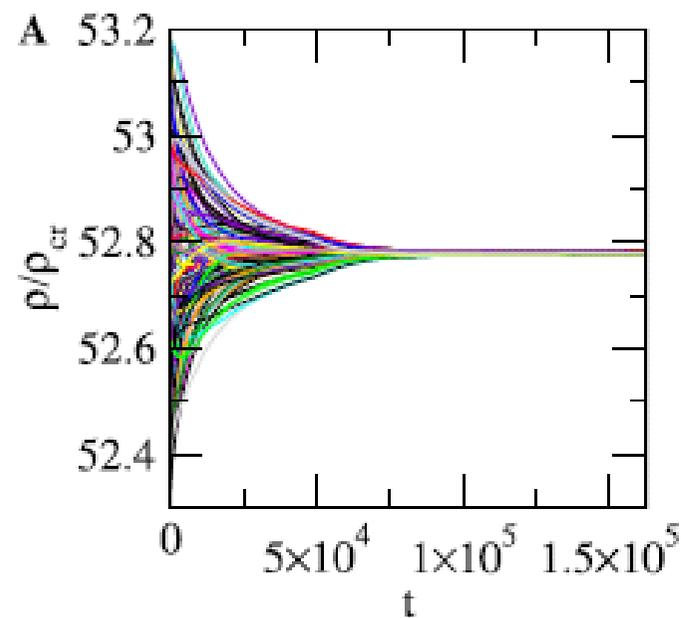
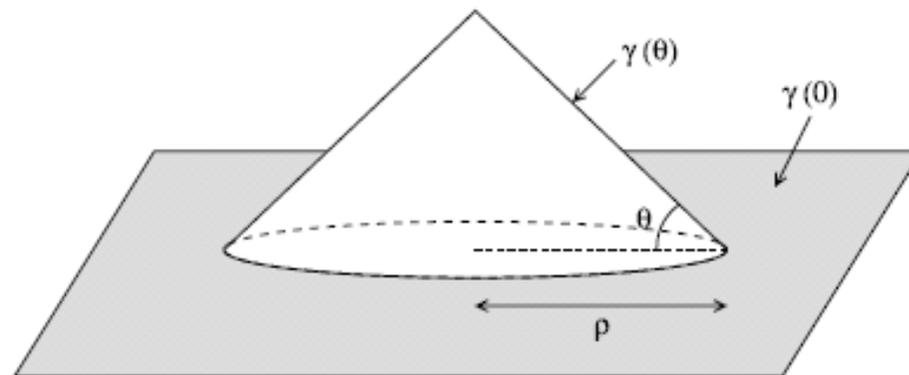
Физ Техн Полупроводников
35 (2001) 1440

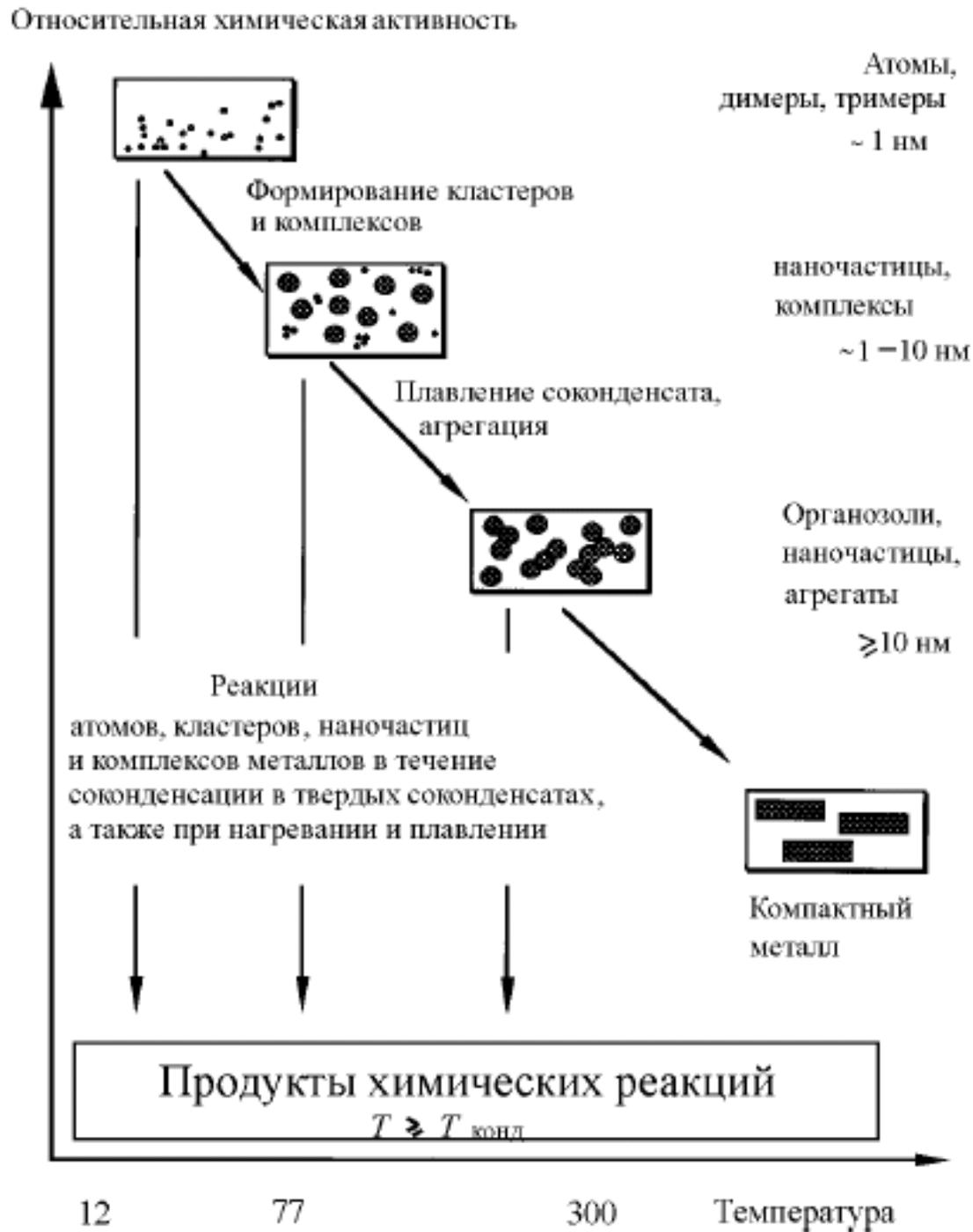


Самоорганизация ансамблей наноразмерных фргментов



Заполнение поверхности

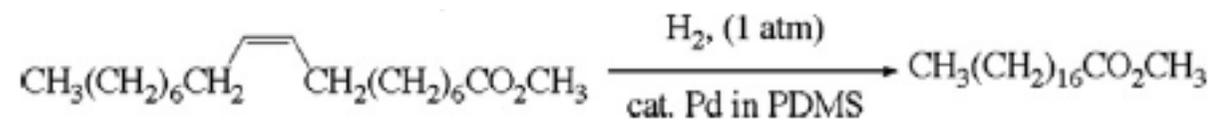




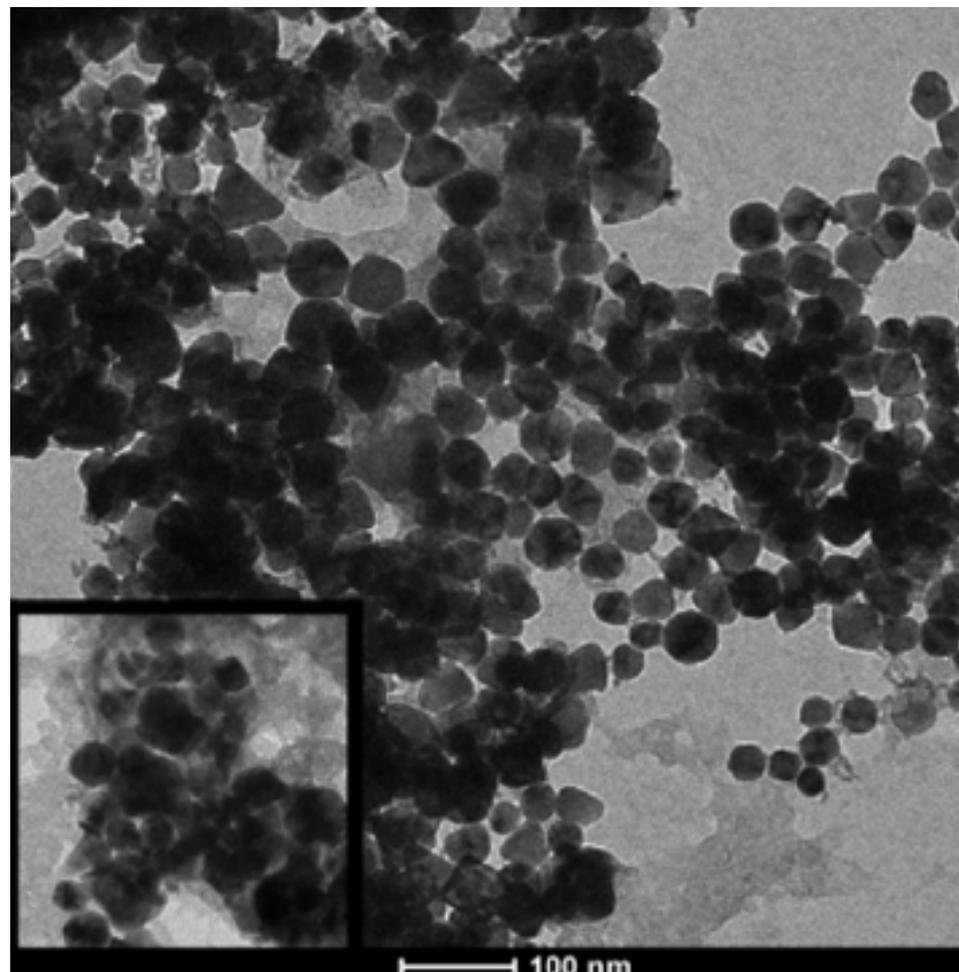
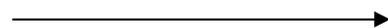
Это не равновесные свойства, это вопрос кинетики!!!

Г.Б.Сергеев. Нанохимия. // Москва: Изд-во МГУ, 2003.

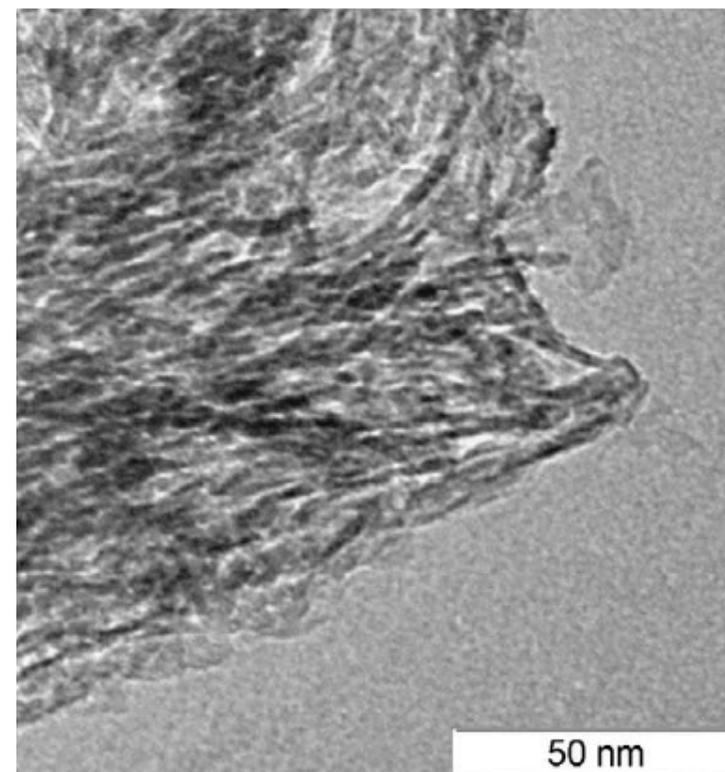
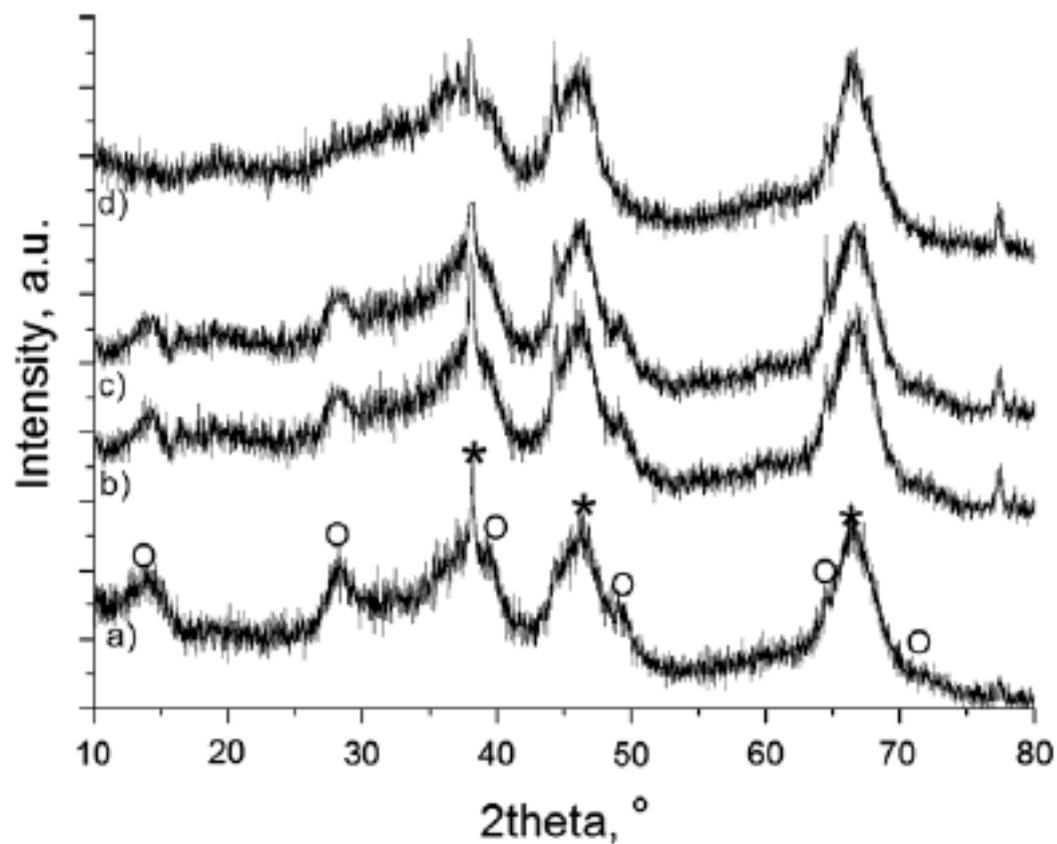
Палладий в органическом синтезе - гидрирование



В матрице из полидиметилсилоксана

Старение
(после реакции)

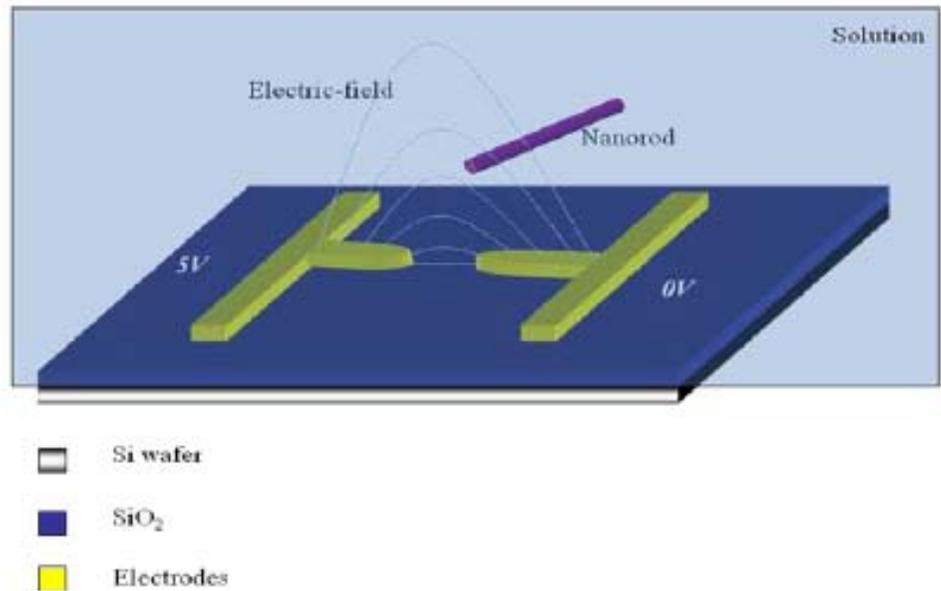
Серебро – катализатор восстановления NO



Матрица – оксид алюминия

XRD patterns of the investigated samples: (a) fresh 13-AgAl, (b) fresh 23-AgAl, (c) aged 23-AgAl, and (d) 25-AgAl (o- γ - Al_2O_3 phase, x- Ag^0 phase).

Наноструктуры, НЕ наноматериалы



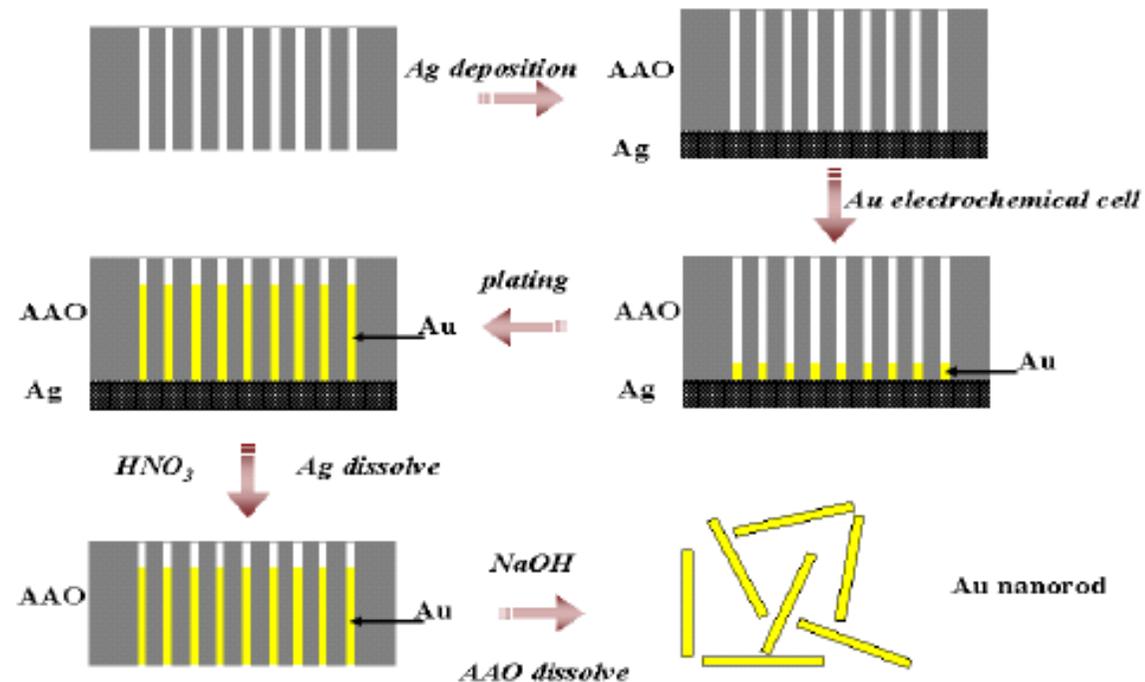
Реальные технологии устройств на основе единичных нанобъектов

(1) «Сухая» технология контактной площадки

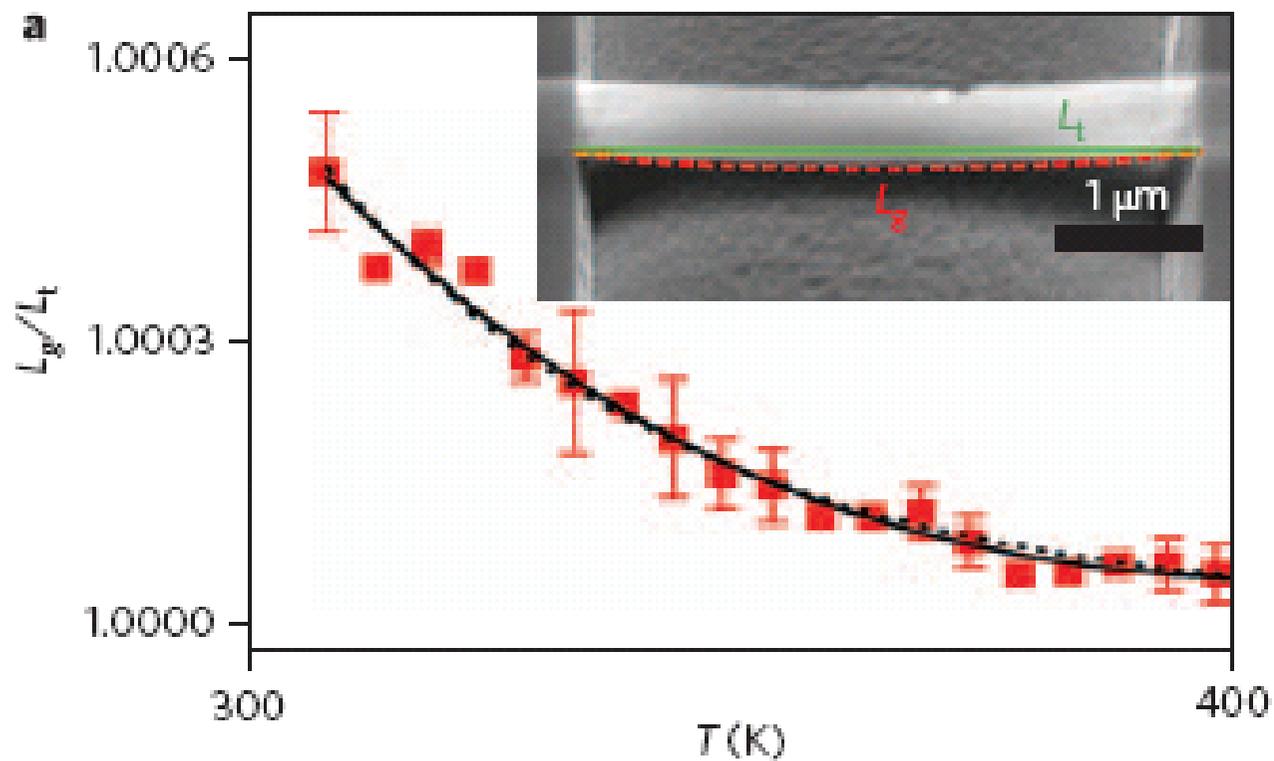
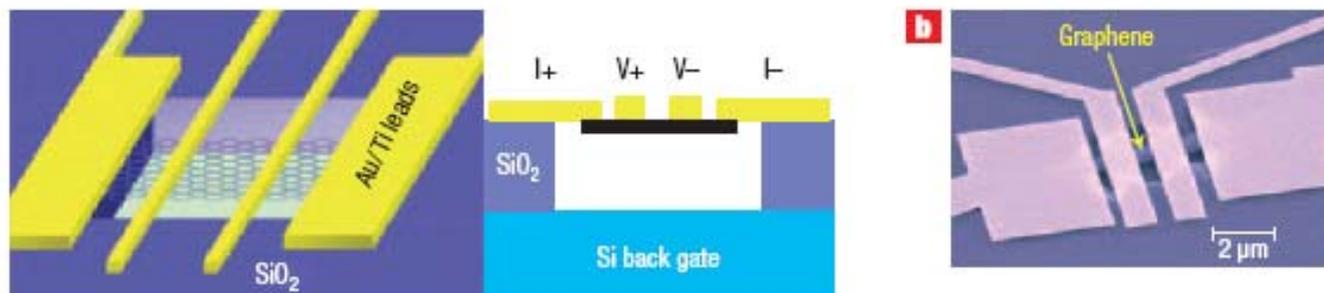
(2) «Мокрая» технология нанопроволок

(3) «Мокрая» технология иммобилизации

Пример сложной технологической схемы



Контакты к графену и углеродным нанотрубкам – до или после?



Пример выбора технологической схемы

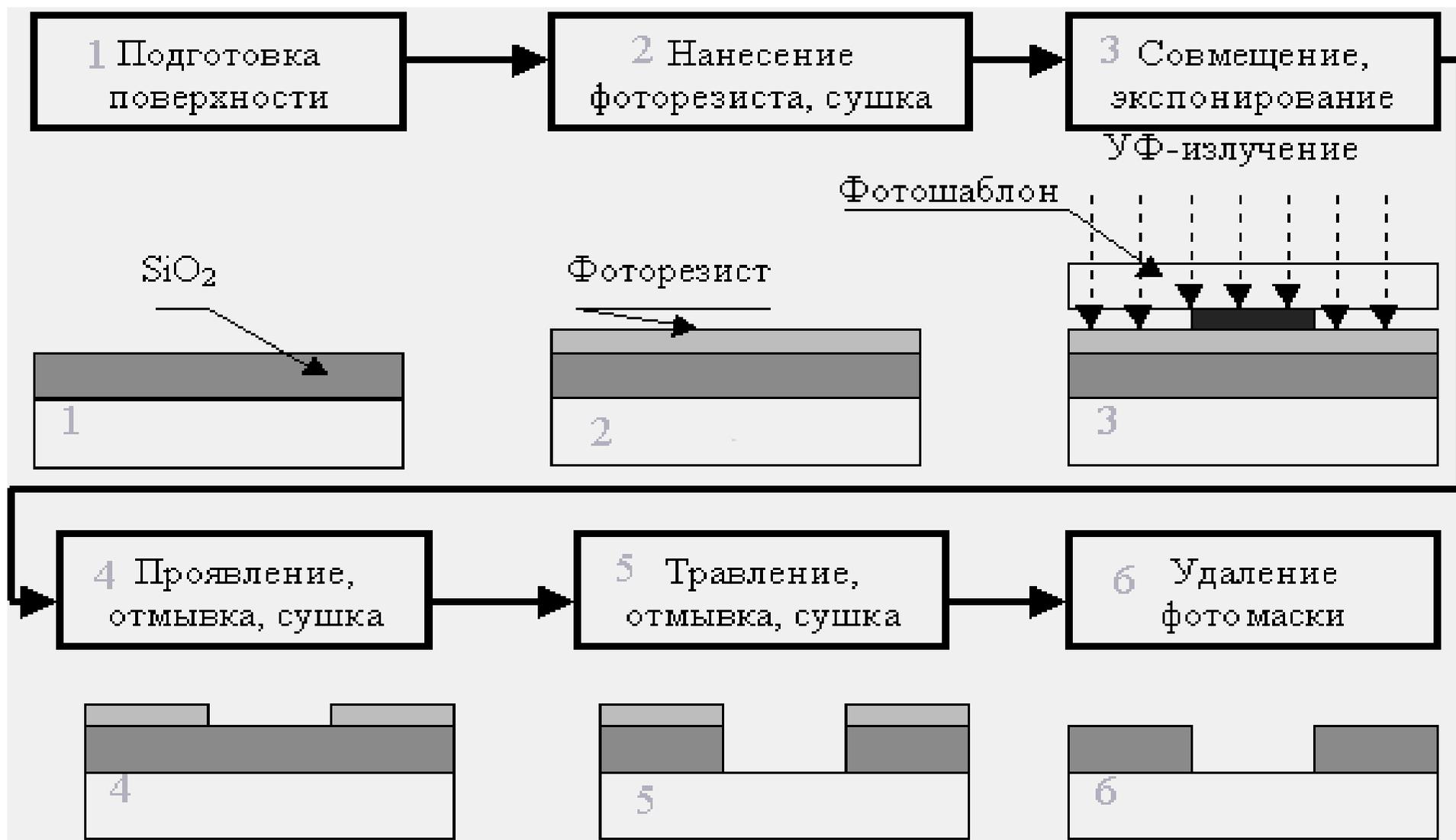
Схема защиты проекта



Ниже - ПРИЛОЖЕНИЕ
(не обсуждалось на лекции)

Литография

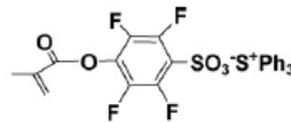
Литография («lithos» - камень и «grapho» - писать, рисовать)



Chemically amplified resist (CAR)

Photoacid generator (PAG)

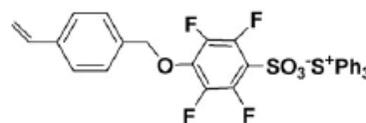
может быть введен в раствор при нанесении полимера или пришит к полимеру



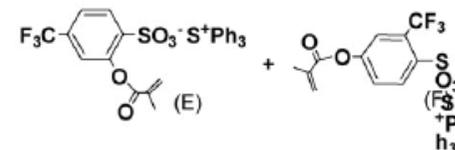
F₄ MBS-TPS



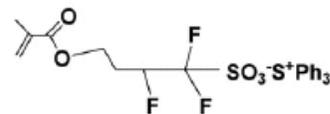
F₄ IBBS-TPS



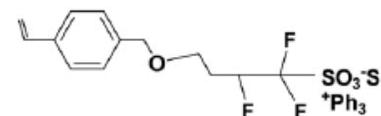
F₄ VBzBS-TPS



CF₃ MBS-TPS

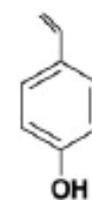


MTFBS-TPS

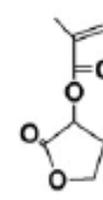


VBzTFBS-TPS

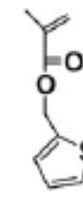
Функциональные группы, улучшающие адгезию



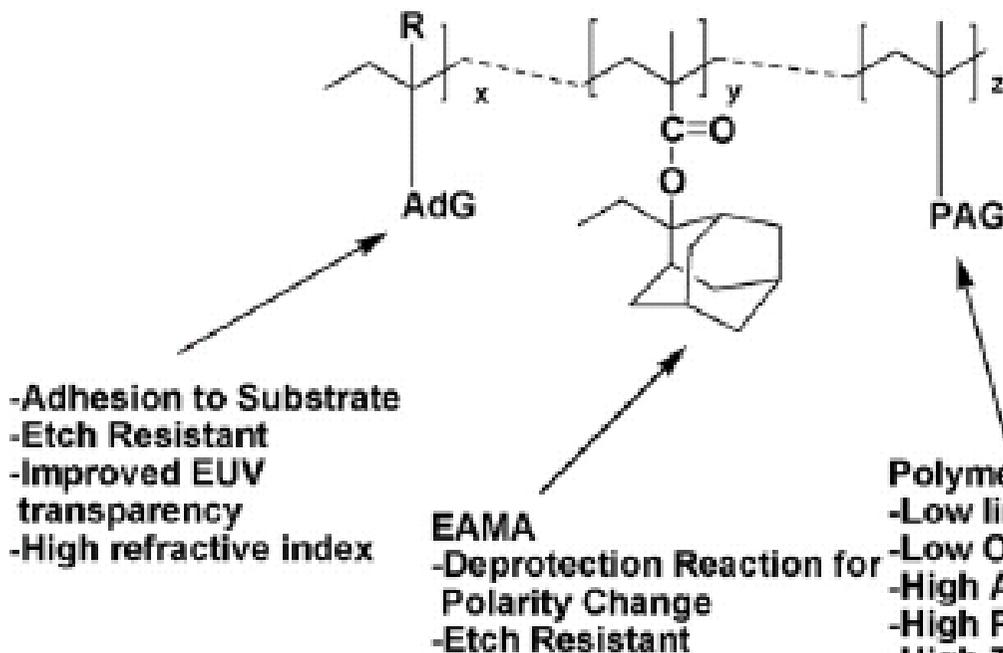
HOST



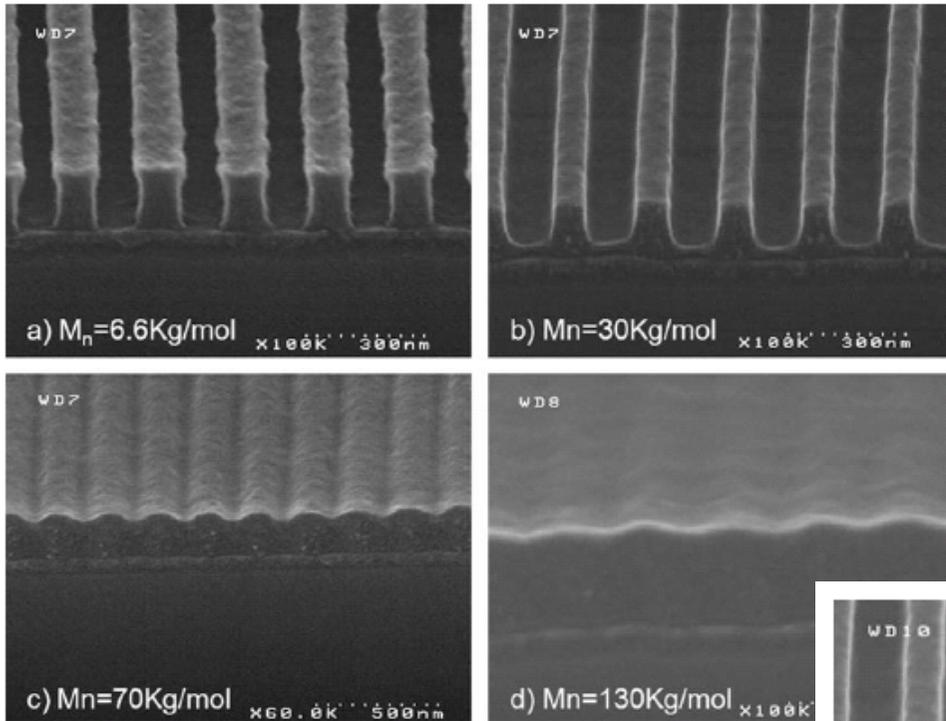
GBLMA



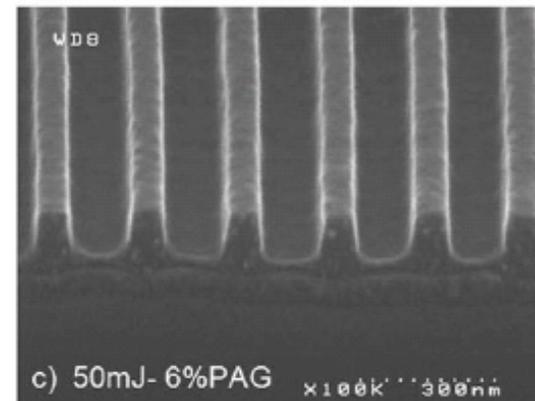
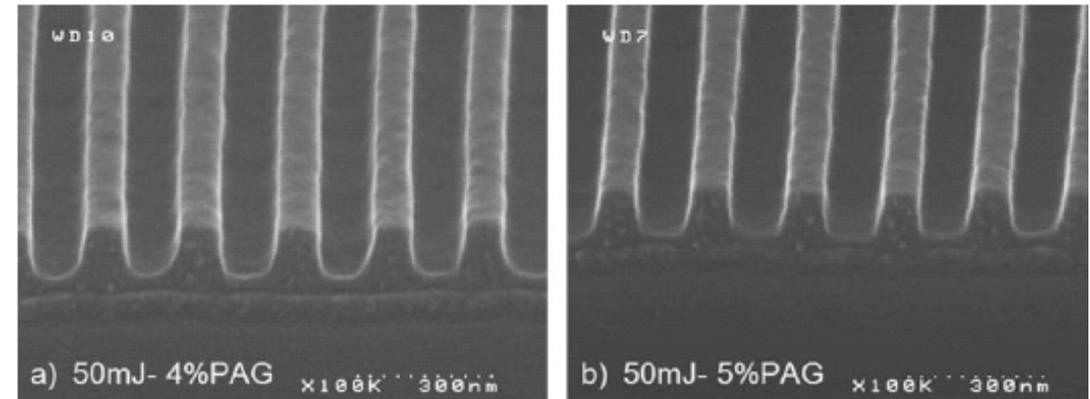
TMM



J. Fluorine Chem.
129 (2008) 607



Эмпирический подбор
 молекулярной массы
 и содержания PAG

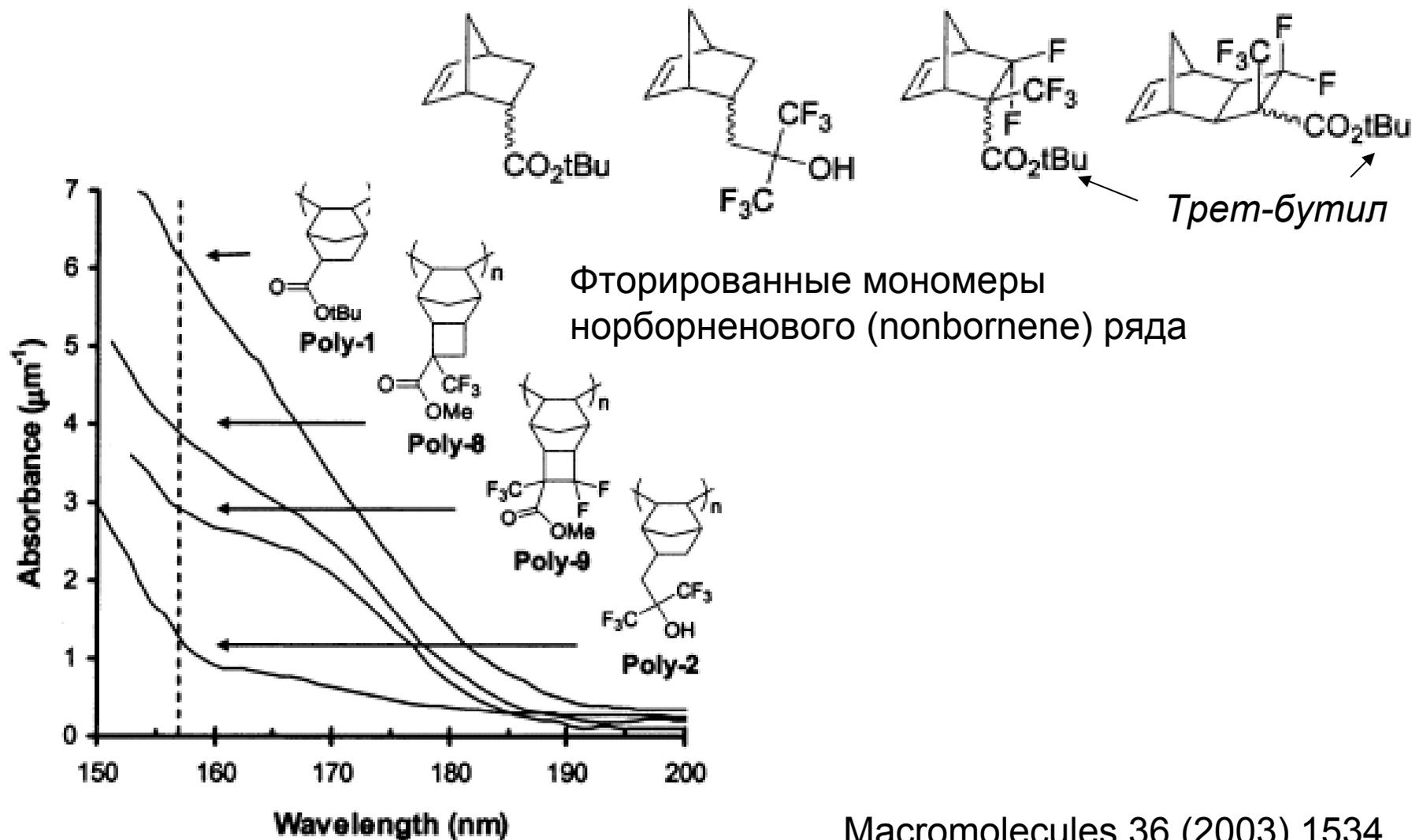


Технология нанесения –
 - **spin coating**

Требования к толщине полимерного слоя



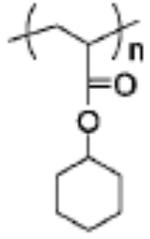
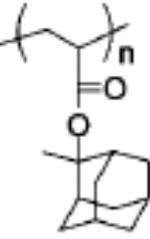
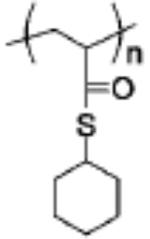
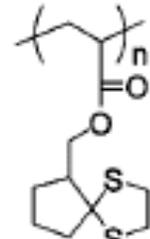
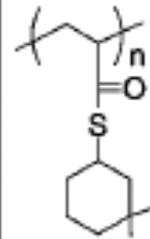
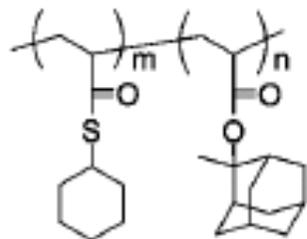
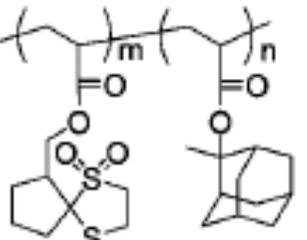
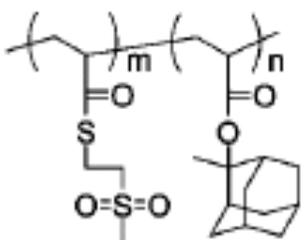
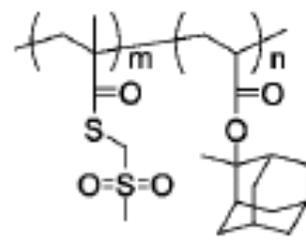
Низкий коэффициент поглощения на все более коротких длинах волн



Особые требования к резистам для иммерсионной литографии

Высокий коэффициент преломления: S-содержащие полимеры

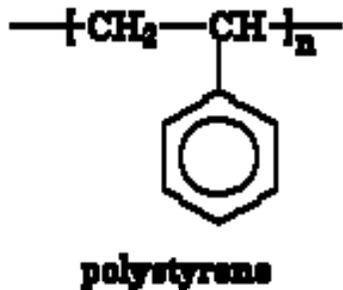
193
НМ

						
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
n_{193}	1.66	1.73	1.84	1.84	1.94	1.78
$Abs_{193} (mm^{-1})$	0.08	0.13	3.15	3.28	5.29	1.19
S (wt%)	0	0	18.8	26.2	36.9	8.2
						
	P7	P8	P9			
n_{193}	1.74	1.82	1.81			
$Abs_{193} (mm^{-1})$	0.17	1.25	1.32			
S (wt%)	12.1	15.5	15.5			

+ минимальное набухание в жидкости

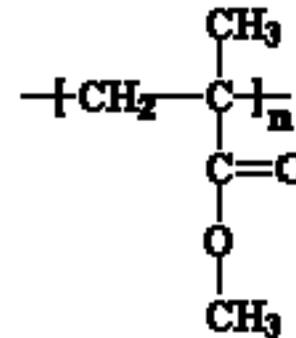
Macromolecules 41 (2008) 5674

Блок-сополимеры для использования без маски:
 селективное травление блоков одного типа



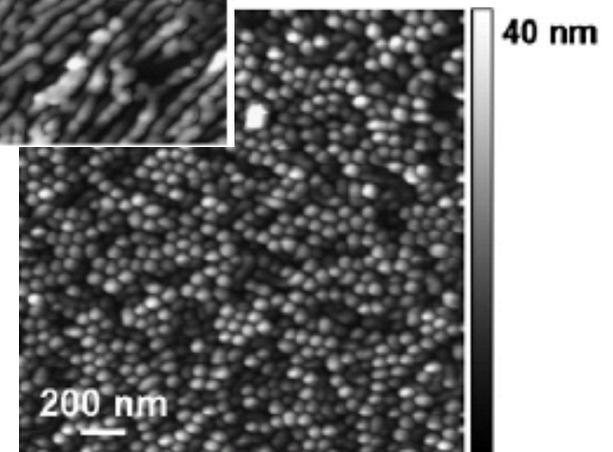
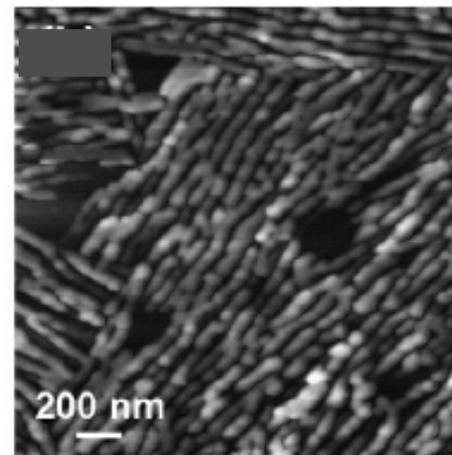
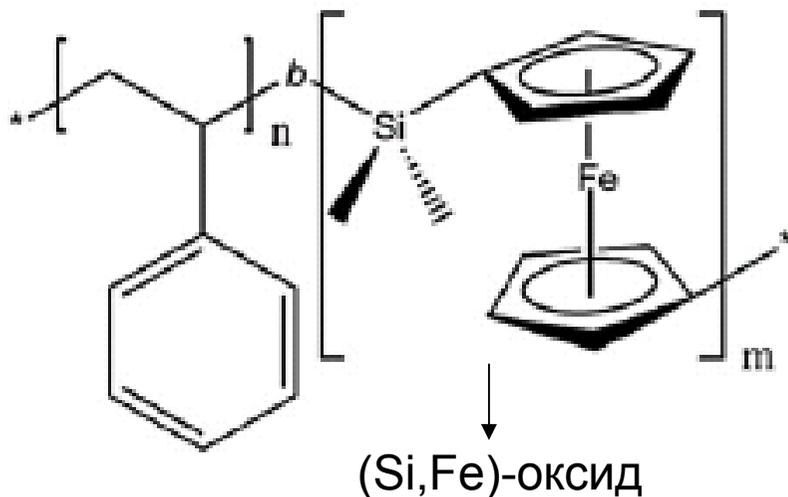
PS-b-PMMA –
 - поли(стирол-блок-метилметакрилат)

(скорости травления PS и PMMA в кислородной плазме 1.5:1)



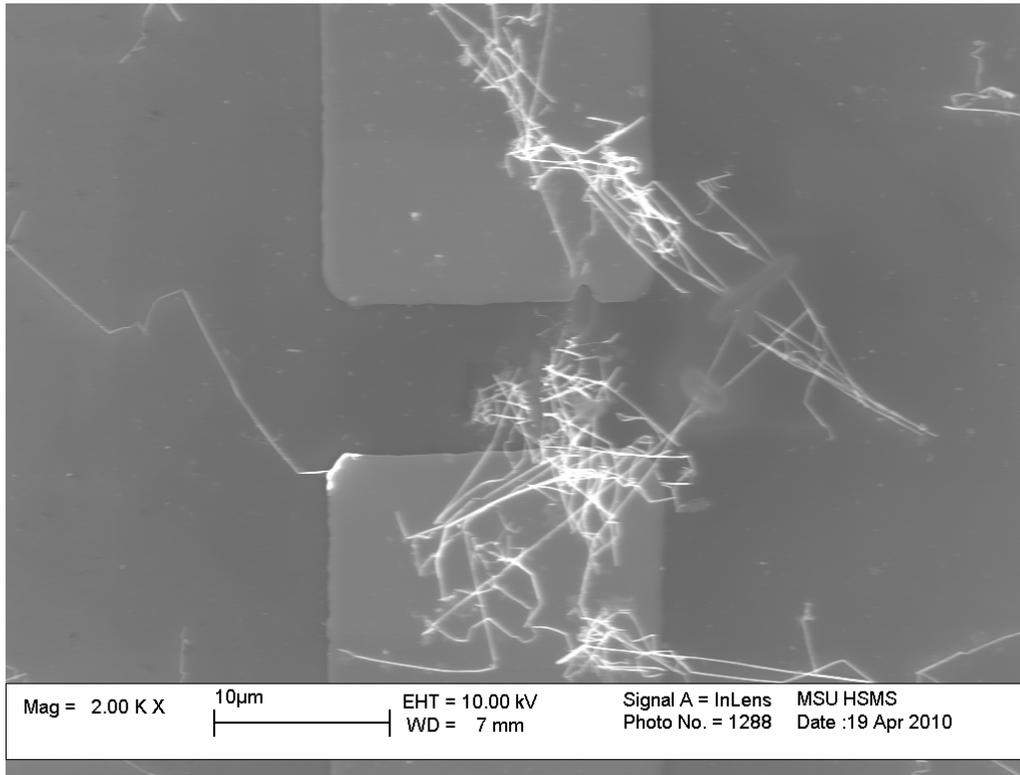
poly(methyl methacrylate)

PS-b-PFS –
 - поли(стирол-блок-ферроценилсилан)

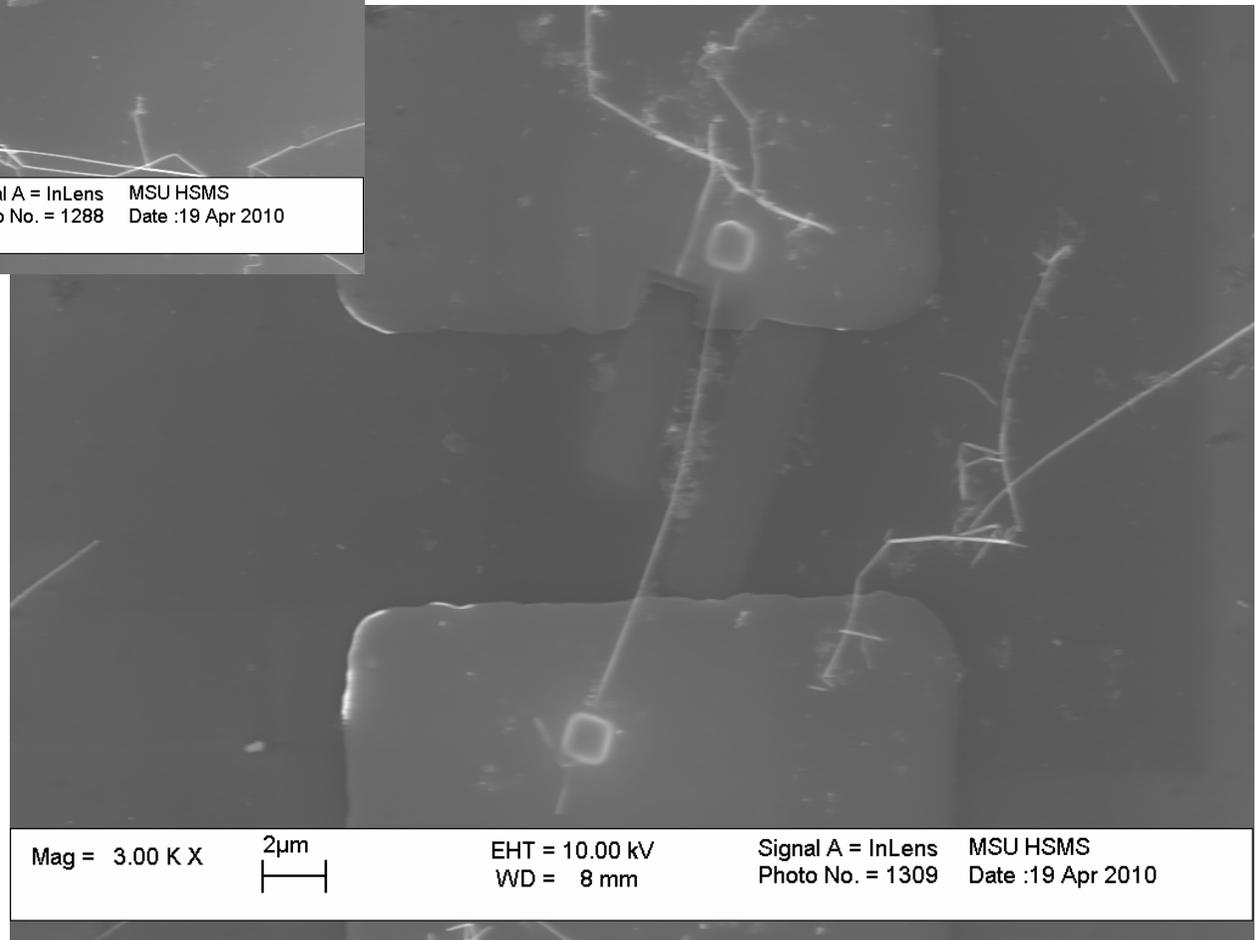


Thin Solid Films
 517 (2009) 4474

Суспензионное нанесение нитей на контактные площадки и FIB-сварка



Si/SiO₂/Nb/Ni



Или литография?

