DOI: 10.17117/na.2015.07.650

Поступило в редакцию: 21.07.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.07.650.pdf>

**Евдокимов А.А., Лускинович П.Н., Шавыкин А.Е.,
Шавыкин А.А.**

**Технологии локальной модификации поверхности и
формирования наноразмерных структур**

**Evdokimov A.A., Luskinovich P.N., Shavykin A.E.,
Shavykin A.A.**

**Technologies of local surface modification and
formation of nano-size structures**

Статья посвящена обзору технологий локальной модификации поверхности и формирования структур нанометровых размеров

Article reviews the technologies of local surface modification and formation of nano-size structures

Ключевые слова: нанотехнология, локальная модификация, формирование наноразмерных структур

Key words: nanotechnology, local surface modification, formation of nano-size structures

Евдокимов Анатолий Аркадьевич

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники

г. Москва, проспект Вернадского, 78

Evdokimov Anatoliy Arkadievich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department

Moscow state university of information technologies, radio engineering and electronics

Moscow, Vernadskogo ave., 78

Лускинович Петр Николаевич

Генеральный директор

Техносистема НТ

г. Москва, пер. Луков, 4, оф. 8

Luskinovich Petr Nikolaevich

General Manager

Technosistema NT

Moscow, Lukov per., 4/8

Шавыкин Андрей Евгеньевич

Начальник лаборатории

Техносистема НТ

г. Москва, пер. Луков, 4, оф. 8

Shavykin Andrey Evgenievich

Head of Laboratory

Technosistema NT

Moscow, Lukov per., 4/8

Шавыкин Александр Андреевич

Аспирант

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники

г. Москва, проспект Вернадского, 78

Shavykin Alexander Andreevich

Postgraduate

Moscow state university of information technologies, radio engineering and electronics

Moscow, Vernadskogo ave., 78

В настоящее время в области локальной модификации поверхности и формирования структур нанометровых размеров используются следующие технологии:

1. Осаждение алмазоподобных тонких плёнок.

Тонкие алмазоподобные плёнки должны обладать рядом необходимых свойств, без которых невозможно создание каких-либо образований нанометрового диапазона на их поверхности: толщина не должна превышать 5 нм; структура должна быть аморфная с величиной кристаллических зёрен не более 5 нм. Также обязательно присутствие на поверхности пленки водородных связей. При осаждении, как правило, используются металлизированные полированные поверхности диэлектриков и полупроводников в качестве подложек. В качестве электропроводного подслоя используются следующие металлы: хром, алюминий, ванадий, молибден, серебро, золото, палладий, платина и другие. Необходимое условия выбора металла – его удельное поверхностное сопротивление не должно быть выше 0,5 Ом/см². Оценка присутствия водородных связей проводится по углу смачивания поверхности алмазоподобной пленки: он должен быть больше 75°. Отсутствие оценочных величин электрофизических параметров алмазоподобных плёнок связано с тем, что при толщине менее 5 нм они не являются сплошными и их электрическое сопротивление (как поверхностное, так и объёмное) может изменяться в широком диапазоне значений; более того, оно может достаточно сильно (на порядок) изменяться от того, в какой конкретной точке образца проводятся измерения. В качестве метода осаждения алмазоподобных тонких плёнок может быть выбран один из следующих: химическое осаждение из газовой фазы (CVD); ионно-плазменное или ионное распыление графитовой мишени в смеси углеводородов и инертных газов, или в инертной атмосфере с последующим насыщением поверхности водородными связями; распыление электронным лучом; электродуговое распыление; магнетронное распыление. Наиболее предпочтительным является первый из вышеперечисленных, так как последующее воздействие на поверхность атомным литографом можно осуществлять в той же углеводородной среде, в которой были получены сами плёнки. Выбор углерода в качестве рабочей поверхности обусловлен многими уникальными свойствами углерода; в частности, наличием множественности его аллотропных соединений и широкого спектра электрофизических свойств, а также химической активностью, позволяющей образовывать соединения с широким классом элементов.

2. Формирование наноэлектронных схем и отдельных их элементов и наноконструкций из газообразных соединений металлов [1, с. 96-97].

Для формирования наноразмерных электронных отдельных компонентов, схем, и наноконструкций используются металлоорганические соединения, в частности – гексакарбонил вольфрама W(CO)₆. Гексакарбонил вольфрама возгоняется при температуре >80°C в атмосфере инертных газов (аргон). Полученная технологическая газообразная смесь подается в зону реакции. Формирование нанообъектов производится в специально разработанном нанореакторе при температуре > 120°C в присутствии рабочей газовой смеси. Осажде-

ние производится в зазоре между рабочим острием наноконтекста и подложкой путем подачи импульсов напряжения. При этом происходит осаждение атомов металла из рабочей смеси на поверхность подложки. В зависимости от приложенного напряжения, длительности импульсов и траектории перемещения рабочего острия над поверхностью подложки можно формировать как плоские, так и объемные наноэлементы различной конфигурации. Линейный размер сформированного наноэлемента должен составлять 2-3 нм.

3. Осаждение металлизированных нанообъектов на поверхности различных подложек из жидкой фазы при помощи электрохимии.

Формирование наноэлементов производится с использованием наноконтекстов семейства "Луч". Образец размещается в диэлектрической ванночке из фторопласта. Ванночка заполняется рабочим веществом, из которого будет производиться осаждение нанообъектов. Если используются непроводящие жидкости – при проведении процессов применяются вольфрамовые или платино-иридиевые зонды без покрытия. В случае использования проводящих жидкостей необходимо использовать зонды с диэлектрическим покрытием. Формирование нанообъектов происходит в туннельном зазоре при приложении между зондом и подложкой серии импульсных сигналов различной длительности и напряжения. Наиболее перспективный процесс – формирование нанообъектов из раствора хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Линейный размер сформированного элемента из олова составляет порядка 2-3 нм. В дальнейшем происходит реакция окисления олова с образованием проводящего оксида SnO . Одно из возможных применений нанообъектов, полученных в результате применения этой технологии – нанооптика.

4. Создание наноразмерных конструкций и дорожек с тензорезистивными свойствами на основе углеродных соединений.

Наноразмерные объекты с тензорезистивными свойствами на основе углеродных соединений формируются из газовой фазы – смесь ацетиленов и инертным газом (аргон). Различают две разновидности тензорезистивных объектов: "плоский" нанообъект – дорожка, осажденная на поверхности какой-либо подложки между двумя проводниками; и "объемный" нанообъект – цилиндр, сформированный между двумя проводящими трехмерными конструкциями. Линейный размер сформированного наноэлемента с тензорезистивными свойствами составляет, как правило, 10-20 нм.

5. Создание объектов нанометрового диапазона полимеризацией органических соединений.

В основе процесса лежит реакция изменения степени полимеризации органических соединений на основе анилина при приложении к ним полевого воздействия в туннельном зазоре. В качестве образца берется платиновая или золотая фольга, покрытая полимерными соединениями анилина. Зонд изготавливается из платино-иридиевой проволоки, а его острие формируется методами электрохимического травления.

6. Создание трехмерных наноэлектронных структур на основе соединений бора.

Трехмерные нанoeлектронные структуры формируются методом "сборки по слоям" – последовательным осаждением на подложку слоев молекул. Каждый слой может обладать своей топологией и состоять из областей с собственными электрическими и механическими свойствами, сформированных из различных материалов. В результате получается объект с трехмерной топологией. Наиболее подходящей парой таких веществ являются соединения бора – карбид бора и нитрид бора. Карбид бора выполняет роль проводящей фазы, нитрид бора – диэлектрической. Оба соединения обладают высокой механической прочностью и химической стойкостью.

7. Исследования по формированию сверхострого рабочего острия зондов на основе соединений олова [2, с. 56-64].

Олово является мягким металлом с низкой температурой плавления, поэтому легко обрабатывается механически и термически. На воздухе олово при комнатной температуре покрывается тонкой оксидной плёнкой, обладающей защитным действием. Соединения олова с кислородом – оксид SnO и диоксид SnO_2 – являются электропроводными материалами с высокой температурой плавления: SnO_2 – полупроводник n-типа с шириной запрещённой зоны $E_g=3,97$ эВ и подвижностью основных носителей $\mu_n=200 - 300$ см²/В·сек и температурой плавления $T_{пл}=1400$ К. Основа метода заключается в термическом испарении олова в атмосфере чистого водорода с последующим окислением на воздухе. Работа должна проводиться с использованием микрореактора со встроенным нагревателем и вводом газов, а также с нагреваемым до 300°C подложкодержателем. Водород выполняет функцию восстановителя естественного окисла на поверхности и в объёме испаряемого материала, а также на поверхности профиля зонда и на его вершине. Процесс восстановления чистого олова определяется необходимостью получения однородного по составу, структуре и морфологии исходного материала. Осаждение термически испарённого олова на предварительно заострённый другими методами (электрохимическое травление вольфрама с последующим гальваническим нанесением плёнки золота, электрохимическое травление медной заготовки или перекусывание тонкой проволоки из других материалов) необходимо проводить в сильных электрических полях $10^5 - 10^6$ В/м, т.е. в условиях частичной ионизации атомов водорода. Таким образом, процесс осаждения олова на поверхности зонда должен сопровождаться одновременной бомбардировкой слабоэнергетичными ионами H^+ . Формирование острия должно проводиться в условиях туннельного зазора между зондом и поверхностью расплавленного олова. При существующим трёхмерном осаждении этот зазор уменьшается вплоть до касания поверхности, после чего манипулятор зонда отводится вновь на расстояние туннелирования. Рост острия проходит в условиях мощной полевой эмиссии, поэтому формирование сопровождается сложными процессами термополевой десорбции, активируемой слабой ионной бомбардировкой и термоэмиссией с поверхности острия. Результаты экспериментов можно оценивать по исследованиям в сканирующем электронном микроскопе или качественно по характеру изменения реальной картины сканирования тест объекта (по изменению разрешения).

8. Исследования по формированию сверхострого рабочего острия зондов методами ионной заточки.

Для данного метода материал зонда является несущественным, поскольку имеет место эрозия материала ионами Ag^+ или ионами другого инертного газа. В случае диэлектрического материала зонда может возникнуть проблема скапливающегося положительного заряда на поверхности, которая решается современными технологическими методами микроэлектроники. Скорость распыления поверхности зависит от работы выхода материала зонда, энергии бомбардирующих частиц, "угла падения" (угла между нормалью к фронту ионного пучка и перпендикуляра к поверхности), а также геометрии распылительного оборудования (расстояния от ионного источника до поверхности травления и скорости вращения распыляемого объекта), то есть может изменяться в диапазоне от нескольких ангстрем в минуту до сотен ангстрем в минуту. Существует возможность выбора газовой среды и энергии ионизируемых атомов и молекул для целенаправленного воздействия на профиль и острие зонда. Применение специального ионного источника, разработанного для травления вращающегося вокруг собственной оси зонда с фокусировкой ионов в районе острия, позволит осуществить метод так называемой "карандашной" заточки. Основные особенности метода ионного формирования сверхострых зондов: заготовки зондов закрепляются на специальном держателе барабана карусели вакуумной камеры; геометрическое расположение держателя относительно ионного источника выбирается экспериментальным путём; энергия формируемых в ионном источнике частиц составляет 0,5 – 2,5 кэВ; расстояние от ионного источника до обрабатываемой поверхности составляет 0,05 – 0,40 м.

9. Исследования по формированию сверхострого рабочего острия зондов, осажденные из газообразных металлоорганических соединений.

Один из вариантов создания зондов со сверхострыми рабочими остриями – осаждение из газообразных металлоорганических соединений. Заготовки для таких зондов представляют собой вольфрамовые зонды с острием, сформированным методом электрохимического травления. Диаметр острия заготовки составляет 20 – 30 нм. Формирование рабочего острия происходит из газовой рабочей атмосферы, представляющей собой смесь возогнанного гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ и аргона. Процесс проводится в гибком нанореакторе при температуре $>140^\circ C$. В результате на вольфрамовом зонде формируется новое острие диаметром 2-3 нм. Если зонд с таким острием используется в процессах формирования других наноэлементов из гексакарбонила вольфрама, то возможен процесс самозаточки зондов – доращивание затупившегося в процессе работы рабочего острия зонда атомами вольфрама из атмосферы камеры.

10. Изготовление зондов из химически инертных материалов и зондов с диэлектрическим покрытием для наноконфлюэнтных исследований в областях химии и электрохимии.

Химически инертные зонды предназначены для проведения работ в агрессивных средах и в реакциях, где сам зонд является катализатором. Химически инертные зонды изготавливаются из платино-иридиевой проволоки.

Рабочее острие формируется методами электрохимического травления. Диаметр острия составляет 20-30 нм. Имеется разновидность химически инертных зондов, изготовленных из вольфрамовой проволоки с тонким гальваническим покрытием из золота. Зонды с диэлектрическим покрытием представляют собой базовый тип зондов, изготовленных из вольфрамовой или платино-иридиевой проволоки с острием, сформированным методом электрохимического травления, покрытым тонким слоем химически стойкого полимера.

Список литературы:

1. Лускинович П.Н., Шавыкин А.Е., Шавыкин А.А. Локальное формирование наноструктур из газовых и жидких сред // Наука и образование: проблемы и перспективы развития. Ч. 5. Тамбов, 2014.
2. Лускинович П.Н., Шавыкин А.Е., Шавыкин А.А. Нанотехнологические зондовые процессы // Отечественная наука в эпоху изменений. Ч. 2. Екатеринбург, 2015.

© 2015, Евдокимов А.А., Лускинович П.Н., Шавыкин А.Е., Шавыкин А.А.

Технологии локальной модификации поверхности и формирования наноразмерных структур

© 2015, Evdokimov A.A., Luskinovich P.N., Shavykin A.E., Shavykin A.A.

Technologies of local surface modification and formation of nano-size structures