

Г.С. Свечников, А.Н. Морозовская

НАНОИНТЕГРАЦИЯ И САМОСБОРКА В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ (обзор)

Обзор охватывает современные принципы интеграции и самосборки наноразмерных элементов, их массивов и иерархических структур в электронике. В качестве материалов для наноинтеграции рассмотрены углеродные нанотрубки, графен и клатраты; описаны методы их интеграции для ячеек памяти, наногенераторов, одноэлектронных туннельных и полевых транзисторов, адгезионных материалов и альтернативные технологии самосборки. Показано, что интеграция нанокomпонентов в элементы и массивы возможна с помощью микротехнологии и самосборки. При этом кремниевые материалы могут потерять свою главенствующую роль, уступив место другим неорганическим (углеродным нанотрубкам, графену и клатратам) и органическим соединениям (полимерам и фрагментам ДНК). Особый интерес представляет интеграция комбинации наноэлектроники и наноразмерной оптоэлектроники с микромеханикой. Такая наноинтеграция обладает широкой функциональностью и, возможно, приведет к созданию принципиально новых МЭМС и НЭМС.

Ключевые слова: наноинтеграция, нанотрубки, графен, самосборка.

1. ВВЕДЕНИЕ

Вторая половина XX в. была ознаменована целой серией новаторских открытий и их стремительной реализацией в электронике, что обусловило качественный скачок в электронной технике, интегральной твердотельной микроэлектронике (существенно определившей темпы развития и приоритеты научно-технического прогресса нашего времени).

Идеология микроэлектроники (МЭ) была направлена на создание высоконадежных экономичных схем и систем высокого уровня сложности, отличающихся высокими степенями микроминиатюризации и быстродействия. Это и обусловило путь МЭ развития от простых интегральных схем (ИС) к сложным, от сложных к системам и подсистемам. Суть такой тенденции — увеличение функциональной сложности интегральной микросхемотехники. Средством устойчивого поступательного повышения функциональной сложности ИС является технологическая (компонентная и элементная) интеграция, а средством достижения высокой интеграции — повышение уровня микроминиатюризации. Интеграция и микроминиатюризация являются фундаментальными идеями твердотельной полупроводниковой МЭ. В этом ракурсе обе эти идеи по сути технологические, определяющие по технологиям приоритеты реализации и производства, а также конкурентоспособности отрасли. При этом сохраняется групповая технология, обеспечивавшая в свое время высокий уровень экономики.

Устойчивой тенденцией в интегральной схемотехнике является постоянное повышение быстродействия ИС, как способ обработки больших массивов информации в реальном времени с одновременным снижением рабочих напряжений и мощностей, что также связано с микроминимизацией.

В последнее время генеральным направлением МЭ являлись интегральные схемы высокого, сверхвысокого и ультравысокого уровней интеграции, так называемые БИС, СБИС, УБИС, а также схемы ультравысокого быстродействия: сверхскоростные С²ИС и сверхскоростные сверхбольшие С³ИС.

Тенденция дальнейшего развития СБИС обуславливалась темпами развития компьютерной техники, сложность и скорость работы которой возрастала вдвое примерно за полтора-два года.

© Г.С. Свечников, А.Н. Морозовская, 2010

Методы и средства современной транзисторной МЭ уже на этом этапе испытывают серьезные фундаментальные ограничения. Основными элементами мультипроцессорной техники и памяти являются комплиментарные вентили на МДП

транзисторах (КМДПТ, MOSFET), проектная норма которых уже субмикронная, что определяет уровень элементной интеграции за пределами 10^7 — 10^8 элементов на кристалле.

МЭ — в основном полупроводниково-кремниевая электроника или электроника на соединениях A_3B_5 , на сегодня являющаяся преимущественно транзисторной электроникой. Этим был определен ее успех и преемственность, однако этим же обусловлены и основные ее ограничения, преодоление которых связано с поиском новых принципов приборной реализации, новых материалов и технологий, новых архитектур схем, т.е. с поиском новых качеств, фундаментальных базисных ходов и идей. Если при накоплении количественных показателей в методах и средствах желаемый результат не достигается, то происходят качественные изменения, обуславливающие возникновение нового направления в электронике, а также новой технологии.

За последние два десятилетия МЭ продвинулась вплотную к решению задач субмикронной технологии, связанных с ее компонентами и структурой, в которых минимальный размер разрешения не превышает 1 мкм. Однако стандартные методы в МЭ не решают в полной мере проблем, возникших с преодолением субмикронного размера, ни на физическом, ни на аппаратурном уровне.

Ключевая роль на этом этапе принадлежит нанoeлектронике, которая начала развиваться практически одновременно со становлением СБИС при выходе на 100 нм проектные нормы. Суть ее — наноразмерные приборные структуры, базирующиеся на квантово-размерных эффектах, характерных для размеров менее 10 нм. Например, одноэлектронные туннельные приборы, резонансно-туннельные диоды, приборы на квантовых потоках, спинтроника, возвращение к идеям молекулярной электроники и др.

Научный базис нанoeлектроники — нанofизика и физические основы нанотехнологии и наноструктурных материалов. Отличие приборов МЭ от приборов нанoeлектроники в том, что последние создаются на основе оптимальной сборки атомов и молекул. Это является основой нанотехнологических процессов, суть которых в создании локальных запрограммированных атомномолекулярных воздействий. Так возникают квантовые функциональные схемы.

К моменту возникновения нанoeлектроники МЭ уже располагала определенным багажом знаний и возможностей для понимания ее сути. Высокопрецизионный контроль толщины полупроводниковых, диэлектрических, металлических слоев и уровней легирования сделали возможным изучение ряда новых явлений и структур: квантовых ям, сверхрешеток, и др. — основы новых приборных направлений, включая аналитическое и ростовое оборудование. Следует также отметить электронную микроскопию высокого разрешения, успехи всех четырех видов микролитографии, впечатляющие успехи материаловедения, химии и др. Эти достижения в электронике позволили вплотную приблизиться к методам и средствам обработки и хранения больших массивов информации в реальном времени на основе квантово-механических принципов и приборов, исключающих схемотехнический (жесткий) принцип формирования функции передачи.

Характерным для нанoeлектроники является быстрое использование идей, находящихся на передовых ее позициях. Сегодня нанoeлектроника выходит на новые рубежи, демонстрируя свои возможности с помощью отдельных устройств, новых материалов, новаторских разработок.

2. НАНОРАЗМЕРНОСТЬ ОБЪЕКТОВ, МИКРО- И НАНОИНТЕГРАЦИЯ

Переходя к нанообъектам, следует отметить взаимосвязь наноразмерности с характеристиками объекта в процессе его наноминиатюризации [1]. Приведем только три примера такой метаморфозы, которую нельзя оставить без внимания при переходе к нанoeлектронике.

1. По мере уменьшения размеров объекта до наномасштабных сильно возрастает влияние поверхности и формы на все его физические свойства. С термодинамической точки зрения этот факт объясняется возрастанием и последующим доминированием свободной поверхностной энергии, определяющейся формой объекта и площадью его поверхности, по сравнению со свободной объемной энергией образца, пропорциональной его объему.

2. При уменьшении размеров и факторов формы ниже «критических» могут принципиально измениться физические свойства объектов: для нанобъектов и низкоразмерных структур характерны индуцированные размером структурные и фазовые переходы типа диэлектрик—полупроводник или диэлектрик—металл, парамагнетик—(анти)ферромагнетик, (анти)сегнетоэлектрик—параэлектрик, упругость—пластичность и многие другие. Эти эффекты согласуются с современными квантово-механическими микроскопическими расчетами, доказывающими принципиальные изменения зонной структуры и симметрии элементарных ячеек, индуцированные наноразмерностью объекта.

3. Природа материала наноразмерного объекта может играть второстепенную роль по сравнению с первостепенной ролью формы (например, квантовая точка, эллипсоид, сфера, трубка, провод или монослой), топологической размерности (например, $1D$, $2D$, $3D$ конфайнмент или фрактал) и квантово-размерным эффектом. Следует четко представлять, что наноматериал — не новое состояние вещества, и периодической системе элементов ничего не «грозит». К тому же большинство известных наноматериалов оказываются чрезвычайно чувствительны к случайным разбросам параметров и к неконтролируемым факторам: к наноразмерному объекту достаточно добавить столь же немного, чтобы изменить его параметры.

«Полная очистка» наноматериала пока является чрезвычайно трудоемкой, дорогостоящей и далеко не всегда удается. Для успешного использования «универсальности» свойств наноматериалов необходимо разработать и внедрить новые альтернативные технологии типа самосборки по возможности с применением биохимических наноассемблеров и «разумных» молекулярных микро- и наномашин, которые позволят синтезировать достаточные количества идентичных единиц наноматериала и интегрировать их непосредственно в схемы.

Среди наноматериалов к наиболее технологичным и перспективным для применений в нанoeлектронике можно отнести нанотрубки и нанопровода, фуллерены, графены и клатраты, которые уже применяются в субмикро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике, элементах памяти, экологической энергетике и медицине [1—5].

Использование компонентов в том или другом устройстве означает их интеграцию в элементы, которые интегрируются в системы. В нанoeлектронике средствами такой интеграции является нанотехнология, которая формулируется как отрасль индустрии и науки, имеющей дело с материалами, устройствами, процессами и продукцией с масштабом менее 100 нм [6]. Это первый шаг к наноинтеграции.

Применение наноматериалов требуют совершенствования понимания связей между технологией создания и их свойствами. Поэтому наноструктурированные материалы и эффекты, основанные на нанотехнологии, их обработку и манипулирование так же, как и их интеграцию в функциональные микросистемы, можно определить как наноинтеграцию и самосборку.

В настоящее время на рынке присутствует лишь весьма ограниченное количество работающих образцов, созданных с использованием микронаноинтеграции.

Представляется, что упомянутые определения еще не один раз будут изменены со становлением нанofизики, нанотехнологии и нанoeлектроники.

Ограничимся несколькими примерами простейших применений и устройств нанобъектов. Таких примеров существует очень много. Это означает, что в недалеком будущем (15—20 лет) проблема интеграции в нанoeлектронике будет реше-

на. Это будет революционный скачок в научно-техническом прогрессе и цивилизации.

Наиболее перспективными и быстро развивающимися считаются технологии синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) с различными электронными свойствами (например, шириной запрещенной зоны от 0 до 0,5 эВ). Электрическое сопротивление бездефектных углеродных нанотрубок практически не зависит от их длины из-за баллистического механизма транспорта. Плотность тока в них достигает значений 10^{10} А/см².

Легко управляемая электропроводность и чрезвычайно малая шероховатость стенок и другие свойства позволили «на ходу» приспособить УНТ в качестве канала в полевых МДП транзисторах [7—9]. Изогнутые УНТ используются в качестве канала в структуре одноэлектронного полевого транзистора, работающего при комнатной температуре [10]. Изгиб трубки означает наличие в ней дефекта, барьера, который ограничивает пропускание тока в одну сторону наподобие *p-n*-перехода.

На УНТ были разработаны модели памяти [11], в том числе энергонезависимой, фрагмент которых приведен на рис. 1.

Пьезоэлектрические микросистемы отличаются высокими коэффициентами преобразования электрической энергии в механическую, возможностью работы на высоких частотах до 100 МГц при наличии сегнетоэлектрических доменов и до 10—100 ГГц при отсутствии доменов [12]. Пьезо- и пирозэлектрические нанотрубки и наностержни пригодны для создания разнообразных энергетических устройств, например наногенераторов постоянного тока на основе вертикально-ориентированных ZnO- или CdS-нанопроводов [13—18]. Принцип работы генератора приведен на рис. 2. При малейшем механическом или акустическом воздействии на поверхность электрода происходит контакт наностержней с вершинами пирамид, наностержни изгибаются, генерируя при этом электрический заряд, переходящий на верхний электрод. Такой генератор может давать ток порядка нескольких наноампер, забирая энергию окружающей среды. Наногенераторы переменного тока могут быть созданы на основе пирозэлектрических нанопроводов, которые не будут содержать подвижных частей [19].

Согласно теоретическим предсказаниям теплопроводность трубок может достигать значений 6600 Вт/(м · К) при комнатной температуре [6, 20—22]. Углеродные, кремниевые нанотрубки, нанопровода SnO₂ и In₂O₃ применяются для биосенсоров, сенсоров газов и испарений [23]. Это газовые сенсоры, обладающие: 1) наноструктурированными чувствительными пленками, 2) магниторезистивными сенсорами со сверхвысокой чувствительностью, 3) спектроскопией со сверхвысоким разрешением, 4) технологией упаковки и интерконнекции [24].

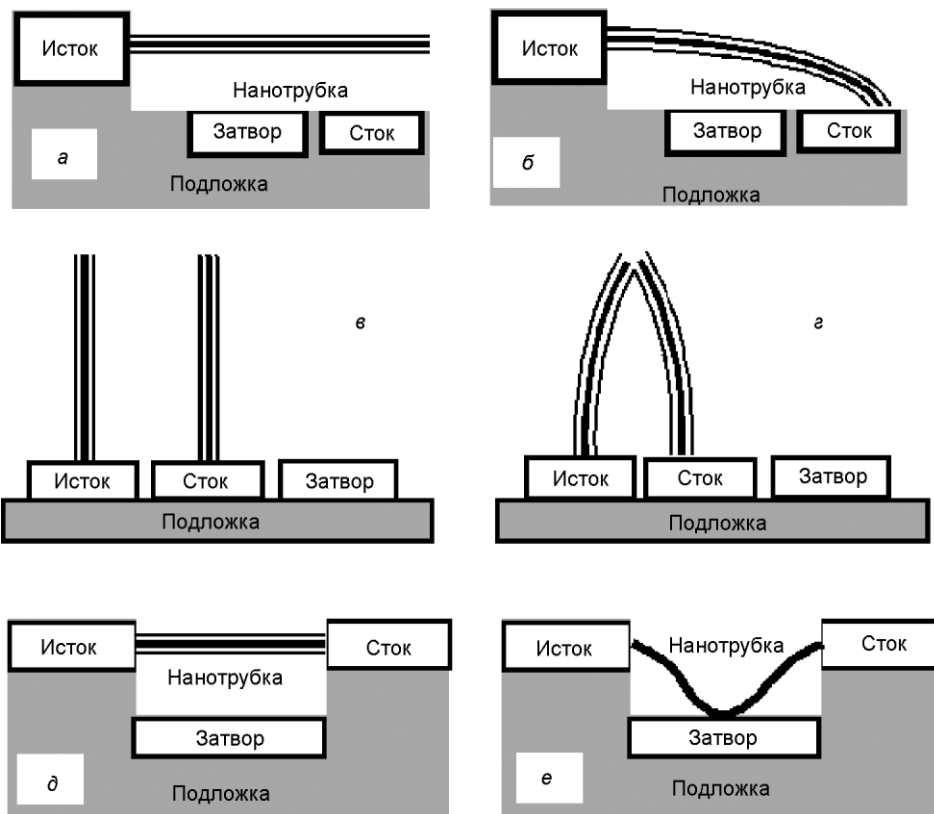


Рис. 1. Принцип действия трехтерминальной ячейки памяти на основе изгиба кантилевера из углеродной нанотрубки (УНТ) (а — непроводящее состояние «0»; б — проводящее состояние «1») и на основе вертикально-ориентированной многослойной углеродной нанотрубки (в — непроводящее состояние «0»; г — проводящее состояние «1»), а также трехтерминальная ячейка памяти на основе подвешенной углеродной нанотрубки (д — непроводящее состояние «0»; е — проводящее состояние «1») [11]

Для сенсоров высокого качества необходимо достичь максимального отношения площади поверхности к объему. В идеальной ситуации практически все атомы должны находиться на поверхности. Для биосенсоров важна и биологическая совместимость наноматериалов, необходимая для диагностики живых организмов (после диагностики желательно, чтобы объект остался жив). В основе работы биосенсоров магнитный, оптический и электрический принципы действия. Магнитный принцип заключается в регистрации изменения магнитных свойств парамагнетиков с ма-

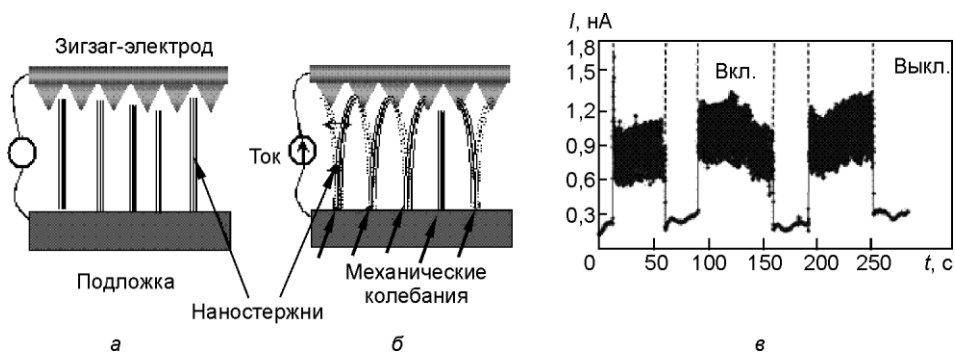


Рис. 2. Принципиальное устройство наногенератора постоянного тока (а, б) и зависимость генерируемого им тока от времени (в) [13]

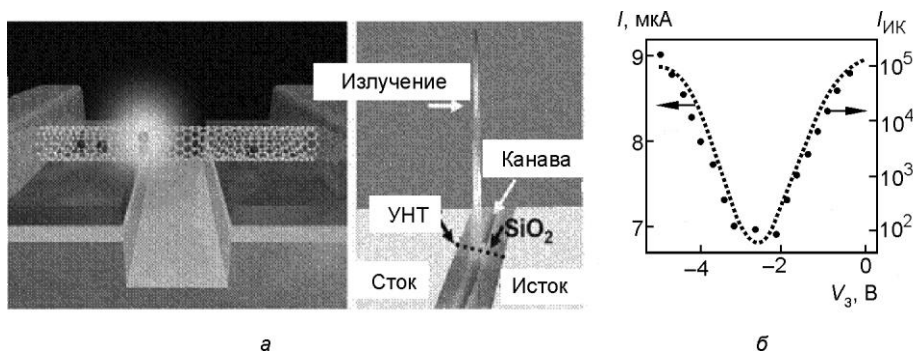


Рис. 3. Излучатель ближнего ИК на нанотрубке: *а* — схема; *б* — зависимость плотности инжекционного тока (левая шкала, точки) и интенсивности излучения углеродных нанотрубок (правая шкала, кривая) от напряжения на затворе транзистора [29]

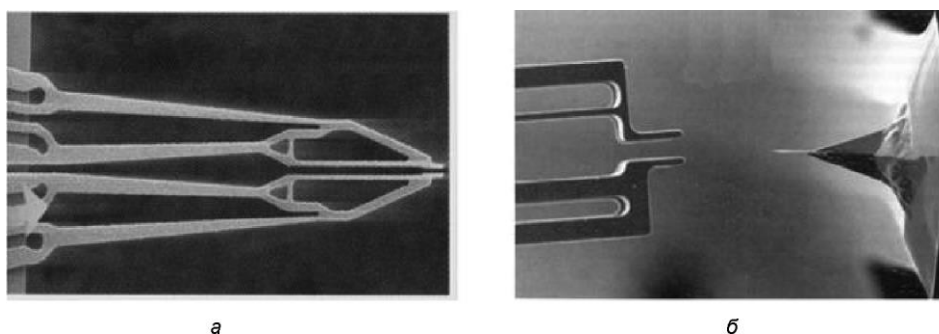


Рис. 4. СЭМ-изображение микропинцета с длиной 150 мкм (*а*). В результате сборки с помощью нанопинцетов-роботов нанотрубка извлекается из массива и имплантируется на кончик иглы АСМ (*б*) [6]

лой молекулярной массой. Можно регистрировать оптические свойства (прекращение флуоресценции или локализацию поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах из благородных металлов, например в отдельных наночастицах серебра).

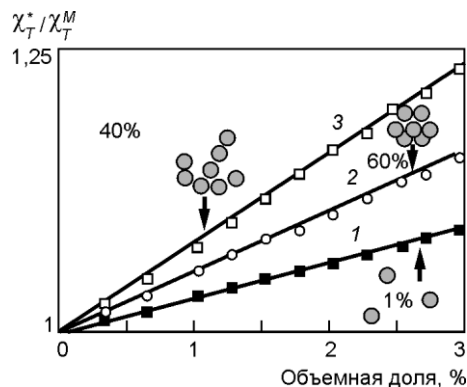
Электрический принцип действия сенсора основан на изменении проводимости нанотрубок или нанопроводов. Проводятся исследования по применению полупроводниковых нанопроводов для биосенсоров [25] и энергетических устройств типа солнечных батарей и литий-ионных аккумуляторов [26, 27].

Для оптоэлектроники интерес представляет инжекционная электролюминесценция УНТ, которая имеет ряд необычных свойств: свет сильно поляризован вдоль оси трубки, энергия излучаемых фотонов зависит от диаметра и хиральности однослойных УНТ [28]. Если длина трубки значительно превышает длину области рекомбинации электрон-дырочной пары, то область излучения будет локализована. Она может перемещаться вдоль нанотрубки-канала при изменении потенциала затвора полевого транзистора.

Кроме электролюминесценции в видимой области спектра, чистые УНТ в структуре полевого нанотранзистора могут излучать в ближнем ИК-диапазоне: от 1 мкм до 2 мкм [29]. Интенсивность ИК-излучения вследствие униполярной инжекции в УНТ (рис. 3) может превышать интенсивность биполярной инжекции на три порядка.

Применение нанотрубок разной технологии и материалов охватывает очень широкий круг интересов вследствие высокой прочности, эластичности, термической и химической стабильности. Нанотрубки успешно используются в качестве микропинцета длиной 150 мкм (рис. 4, *а, б*)

Рис. 5. Расчетные зависимости (1—3) относительной теплопроводности эффективной среды (нанокомпозита) от объемной доли сферических наночастиц для различных способов их упаковки. Сепарированные наночастицы и наночастицы, кластеризованные на 40 и 60 %, отмечены разными символами [32]



[6]. На рис. 4, б показано, как с помощью нанопинцетов-роботов нанотрубка извлекается из массива и имплантируется на кончик иглы АСМ.

Нанотрубки, покрытые слоем оксида кремния, используются в качестве износоустойчивой иглы зонда АСМ [30]. Создан макет сверхточных нановесов — под воздействием груза подвешенная нанотрубка изгибается, вследствие чего изменяется частота ее собственных колебаний [31].

Высокая теплопроводность многостенных УНТ (порядка 3 000 Вт/мК) обусловила их применение в охлаждающих жидкостях в целях увеличения теплопроводности наножидкостей [21, 22]. Наножидкости — это суспензии твердых частиц и волокон нанометрового размера (1—100 нм) в той или иной жидкости (матрица — деионизированная вода, жидкий октан и органические среды). Значительное повышение теплопроводности наножидкости было получено при использовании в ней УНТ ($\chi_T^* = 125—160\%$ на 1 % (в массовых долях) УНТ) (рис. 5) [32]. При объемной доле УНТ в жидком октане 0,5—3 % теплопроводность наножидкости может возрасть в 1,5—2 раза и в перспективе — до 10—100 раз. Моделирование мгновенного расположения атомов возле УНТ, находящейся в жидком октане подтверждает, что силы Ван-дер-Ваальса не обеспечивают эффективного теплового контакта между жидкостью и нанотрубкой [32].

УНТ — адгезионный материал с сильно выраженными анизотропными свойствами [33]: сильная сдвигающая адгезия ($\sim 100 \text{ Н/см}^2$) и слабая адгезия в нормальном направлении ($\sim 10 \text{ Н/см}^2$), как это показано на рис. 6. Структура материала повторяет структуру биологических присосок геккона, у которого есть микроскопические ворсинки, способные изгибаться в разных направлениях. Однако сдвиговая адгезионная сила УНТ почти в десять раз больше, чем у реальной «лапы» геккона. Диаметр УНТ в такой «лапе» изменяется в пределах 10—15 нм при длине порядка 150 мкм, плотность упаковки — порядка $10^{10}—10^{11} \text{ см}^{-2}$. Суть действия анизотропной адгезии подобна скотчу, который можно оторвать от поверхности в вертикальном направлении, но практически невозможно сдвинуть в сторону.

Такая комбинация характеристик УНТ с их клеящими свойствами может оказаться весьма перспективным решением для наноинтеграционных процессов.

Для наноинтеграции может оказаться столь же полезным и графен — недавно синтезированные плоские листы графита, толщиной в атом, технология получения которых относительно проста [1]. По сути, графен — двумерный углерод, обладающий экзотическими электронными свойствами, которые оказались очень полезны для нанoeлектроники. Графен — полупроводник, но ширина его запрещенной зоны точно равна нулю. Скорость носителей заряда в нем $\sim 10^8 \text{ см/с}$, она постоянна во всех зонах, включая точку Дирака [34]. При этом подвижность носителей заряда

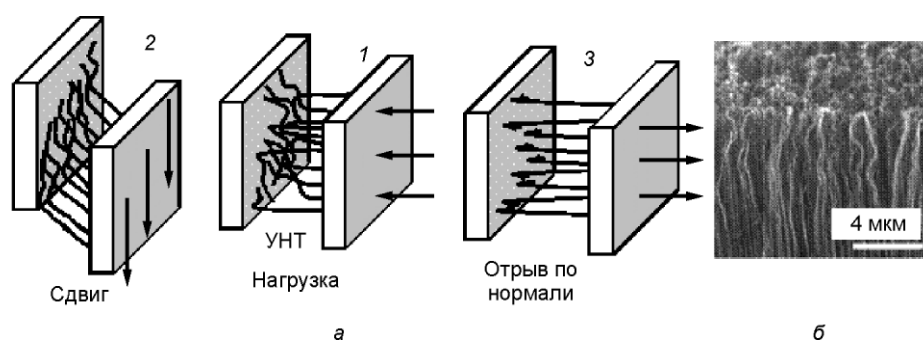


Рис. 6. Взаимодействие нанотрубок с подложкой (а — 1 — соприкосновение массива нанотрубок с подложкой после предварительной нагрузки; 2 — сдвиг разориентированных нанотрубок относительно подложки формирует линейный контакт; 3 — нормальная адгезионная сила приводит к отрыву нанотрубок от подложки, а также массив упорядоченных нанотрубок со скрученными концами (б) [33]

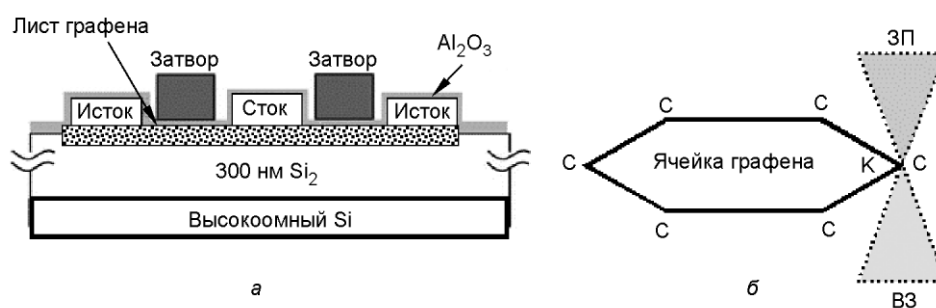


Рис. 7. Макет графенового транзистора, работающего с частотой до 26 ГГц (а) [35], а также зона проводимости и валентная зона ячейки графена, которые соприкасаются в шести точках — точках Дирака К (б)

в графене остается высокой, в том числе и в точке Дирака. Особенность электронной структуры графена обуславливает поведение электронов в ней подобно релятивистским частицам. На рис. 7 представлен макет графенового транзистора. Электроды приведены в контакт с монослоем графена, находящегося на кремниевой подложке. Такой прибор обладает сверхвысокой подвижностью носителей и очень узким переходом в точке Дирака.

В отличие от нанотрубок, графен — двухмерный пленочный плоский материал. Если развернуть одностенную УНТ, то получится графен. Являясь полупроводником, он может использоваться в качестве канала полевых транзисторов и других электронных преобразователей [34, 35]. Но это уже будет плоская наноэлектроника. Если это произойдет, то большая часть ключевых проблем графеновой электроники будет решена.

Конструкции на основе листов графена пригодны для хранения водорода [36]. Для этой цели могут также применяться другие, сравнительно новые наноклеточные материалы — клатраты, имеющие ряд необычных свойств, интересных как для науки, так и для прикладной области [2].

Клатрат — это матрица (база) с внедренным в ее полости материалом другого сорта (гостя). Структура клатрата гость—хозяин является его основной, в которой супрамолекулы представляют собой отдельные крупные образования, в которых подструктуры гостя и хозяина связаны слабыми связями: решетка хозяина построена из прочных ковалентных связей, а в ее пустотах располагаются подвижные атомы или молекулы гостя, способные колебаться или вращаться внутри предназначенного для них объема [2, 37]. Эта особенность клатратов определила их особые термические свойства: малую теплопроводность при высокой электропровод-

ности, что является одним из главных условий получения высокой добротности в термоэлектрическом преобразовании (~ 300 мВ/К при $T \sim 300$ К) [2].

Клатраты пока не были востребованы ни микро-, ни субмикронной электроникой. Однако они могут быть весьма полезны, как и фуллерены, в нанотехнологии создания устройств на полупроводниковой (Si, Ge, ...) основе.

Интеграция nanoорганических материалов и технологий в микросистемы и микроэлектронику открывает возможности индустриализации органической электроники, характеризующейся низкой себестоимостью, низким потреблением энергии, аддитивным процессом производства, большой гибкостью и разнообразием. При этом основные требования касаются возможности растворимости органических полупроводников с высокой подвижностью носителей заряда как *n*-, так и *p*-типов, наличия процесса изготовления деталей с малыми размерами [38, 39]. В частности:

- а) проводники должны обладать высокой проводимостью (более 100 Сим/см);
- б) подвижность носителей заряда в органических полупроводниках должна быть более $0,1 \text{ см}^2/\text{Вс}$, а отношение вкл./выкл. — 10^5 ;
- в) материалы с высоким k , намного превышающим 3,9, необходимы для подзатворных диэлектриков.

В настоящее время проблема интеграции наноматериалов в микросхемы не решена. Успехи в наноинтеграции существенно зависят от совершенствования способов транспортировки, размещения и закрепления нанобъектов.

3. САМОСБОРКА В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Самосборка, известная в биологических системах или в химических методах выстраивания молекул [40—48], является наиболее перспективной в интеграции нанотехнологии, наноматериаловедения и микроэлектроники.

Явление самосборки было впервые идентифицировано примерно полвека назад. Общепринято, что движущей силой самосборки молекул и коллоидов, различных материалов и полимеров в организованную структуру являются не столько ионные, ковалентные, металлические, водородные и координационные связи, сколько более слабые взаимодействия типа Ван-Дер-Ваальсовых и Казимировских, π — π и гидрофобных связей, коллоидных и капиллярных, конвективных и сдвиговых, магнитных и электрических сил [40].

Процесс сборки требует четко заданных граничных условий и локализованной подачи энергии. В зависимости от способа перемещения нанобъектов бесконтактные методы сборки подразделяют на самосборку, самосборку посредством электромагнитного поля, ультразвуковую сборку, сборку архитектуры цифровых сетей [40, 49].

Применяя самосборку как метод синтеза, можно разработать принципиальные схемы, способные химически организовать неорганические и органические блоки в структуры различной сложности и с характерными масштабами (рис. 8).

Самосборка бывает статической и динамической. В случае статической самосборки организующаяся система приближается к состоянию равновесия, уменьшая свою свободную энергию. В случае же динамической самосборки целесообразно говорить о самоорганизации, которую в

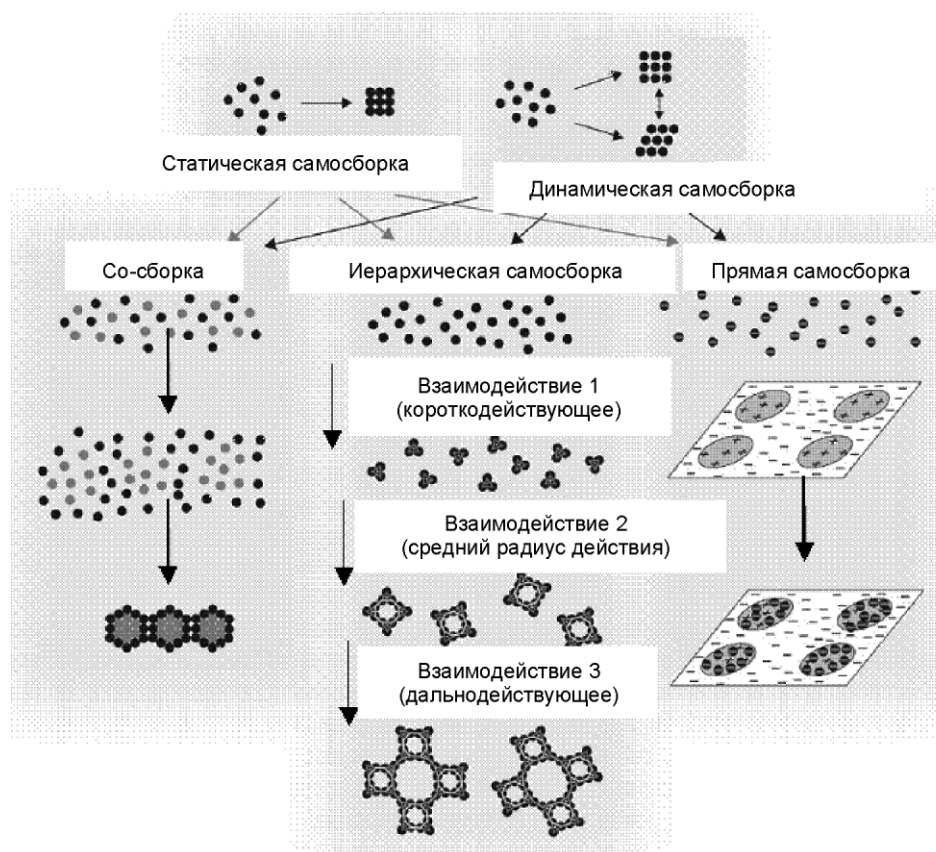


Рис. 8. Принципиальные схемы статической и динамической самосборки, иерархической сборки и прямой самосборки [40]

этом случае следует понимать как спонтанную и обратимую организацию молекул в квазиупорядоченную структуру [50]. Спонтанность означает, что взаимодействия, ответственные за образование упорядоченной структуры, самопроизвольно проявляются в локальных характерных масштабах. В плоской геометрии первый монослой представляет собой упорядоченный слой амфифильных молекул, у которых один конец, или «головная группа», проявляют специфическое сродство к подложке монослоя. Обычно «головная группа» присоединена к алкильной цепочке, концевая часть которой может быть изменена (например, добавлением OH -, NH_3 -, COOH -групп или фрагментов нуклеиновых кислот) для получения различных смачивающих и поверхностных свойств. Выбирается подходящая подложка для взаимодействия с головной группой (силикон, оксиды или благородные металлы). Подложки могут быть плоскими (пленка) и неровными (наночастицы). Тиолы и дисульфиды самоорганизуются на подложках из благородных металлов. Обычно используется золото или платина, которые инертны, совместимы с биологическими материалами и их удобно использовать в литографии, что важно для применения микро- и нанoeлектромеханических систем (МЭМС и НЭМС). На неметаллических оксидных поверхностях обычно самоорганизуются силаны.

Молекулярная самосборка в отличие от «нисходящего» подхода, например литографии, где наноструктура создается скейлингом из большей по размеру заготовки, является составляющей «восходящего» подхода, где наноструктура образуется в результате взаимодействия формы шаблона и функциональных групп молекул. Одним из перспективных применений молекулярной самосборки является создание нового поколения микрочипов.

Физико-химический фундамент самосборки является достаточным для ее практического использования в нанопроизводстве. При этом нанопроизводство может значительно выиграть от использования самосборки. Микролитография пока не располагает средствами для решения задач методом самосборки в коммерческих целях. Стандартные методы самосборки пригодны лишь для создания простейших квазиупорядоченных структур из монослоев на подложках [40—43], а для микролитографии зачастую требуется прецизионное воспроизведение строго упорядоченных сложных шаблонов.

Парадигмой для усовершенствования методов самосборки является симбиоз химии, физики и биологии. В последние два десятилетия разработана стратегия молекулярной самосборки с помощью дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Стратегия молекулярной ДНК-самосборки допускает формирование наномасштабных объектов и материалов в отсутствие ощутимого внешнего контроля, что предоставляет возможности для многочисленных применений этого метода в нанопроизводстве [44].

Примером нынешнего использования молекулярной самосборки являются ДНК-нанотехнологии. Молекулярная ДНК-самосборка создает квазиупорядоченные наноструктуры со спонтанным упорядочением объектов на поверхности вследствие слабых взаимодействий с энергиями связи, близкими к тепловым энергиям. В этом смысле она является альтернативой для расширения возможностей литографических методов. В ДНК-самосборке используется «восходящий» подход, когда уникальные молекулярные свойства ДНК и других нуклеиновых кислот приводят к самосборке ДНК-комплексов с необходимыми свойствами. ДНК используется скорее как структурный материал для изготовления сложных и сверхсложных двумерных периодических решеток и плетенных узоров или трехмерных структур в форме правильных и неправильных полиэдров.

Для многих приложений ДНК является единственным выбором для создания программируемых конструкций и супрамолекулярных материалов, благодаря ее специфическим хорошо изученным парным взаимодействиям, миниатюрным размерам и большой емкости хранения информации [50, 51, 52]. Пример непосредственной самосборки нанопроводов при помощи гибридизации ДНК показан на рис. 9. Суспензия нанопроводов, чья поверхность модифицирована однократно скрученной ДНК (осДНК), осаждается на поверхность, профилированную комплементарной ДНК (кДНК) и полиэтилен-гликолем (ПЭГ). Нанопровода связываются с подложкой путем гибридизации осДНК с кДНК. После промывки подложки нанопровода прикрепляются к ней [43].

Интеграция нанопроводов в современные микроэлектронные устройства требует развития методов их самосборки, совместимых с высокой плотностью деталей в устройствах и жесткими требованиями на размеры межсоединений. Особенности синтеза и самосборки строго упорядоченных массивов нанопроводов различных типов дают возможность имплантировать их в широкий спектр функциональных устройств. Управлять сборкой ориентированных нанопроводов можно с помощью микропотоков (рис. 10). Силы сдвига при испарении капли могут упорядочивать нанопровода и ориентировать их вдоль направления течения потока. Течение жидкости в микроканалах также может ориентировать нанопровода. Под действием магнитного или электрического поля происходит спонтанное выстраивание суперпарамагнитных и высокополяризуемых

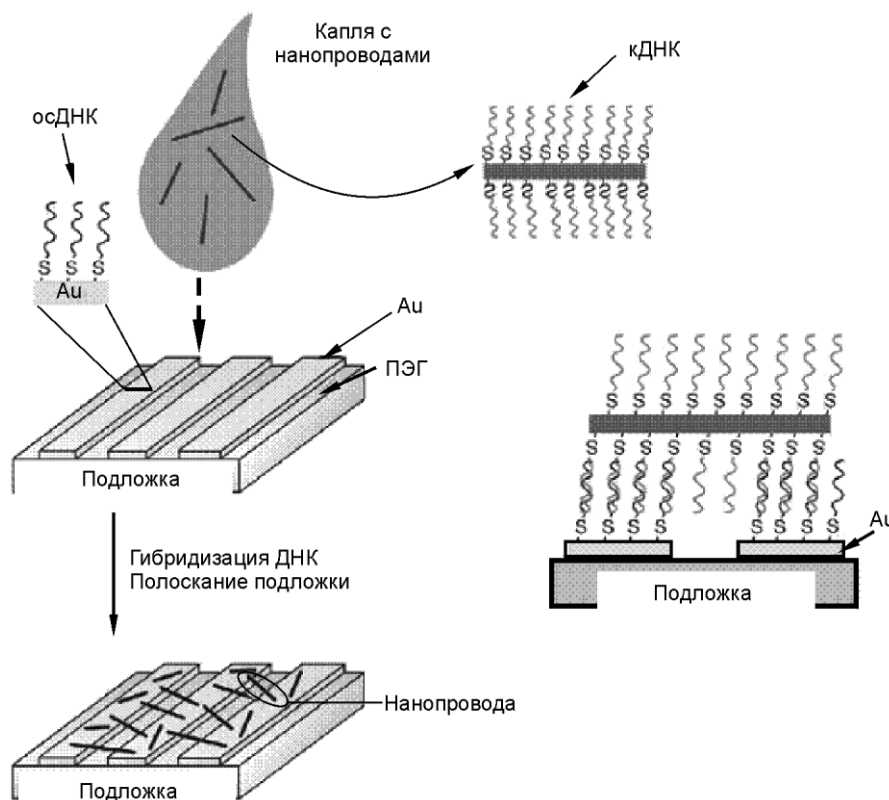


Рис. 9. Сборка нанопроводов при помощи гибридизации ДНК [43]



Рис. 10. Схема упорядочения нанопроводов с помощью микропотоков (моменты времени $t_0 < t_1 < t_2$) [45]

нанопроводов [45—48]. Например, нанопровода из композитов Ni/Au/Ni или Ni/Bi/Ni спонтанно выравниваются вдоль линий магнитного поля (рис. 11, *а*), а отдельные нанопровода из никеля могут быть упорядочены при помощи профилированных кобальтовых магнитов (рис. 11, *б*). Поляризация гибких нанопроводов селенида кадмия или нанопроводов оксида цинка в электрическом поле может управлять выравниванием таких структур (рис. 11, *в*).

Полимерная самосборка позволяет формировать структуры на поверхности, имеющие микронные размеры и которые разбиты на домены из блоков сополимеров размерами менее 100 нм. Общая картина соответствует случайно ориентированной структуре поверхности: получить локально-регулярные структуры можно после нанесения полимерной пленки на предварительно подготовленную поверхность-шаблон (например, с помощью графоэпитаксии). Так были получены поверхности SiN и SiO₂, наноструктурированные полиметилметаакрилатом и другими сополимерами. Структуры представляют собой нанопористые мембраны

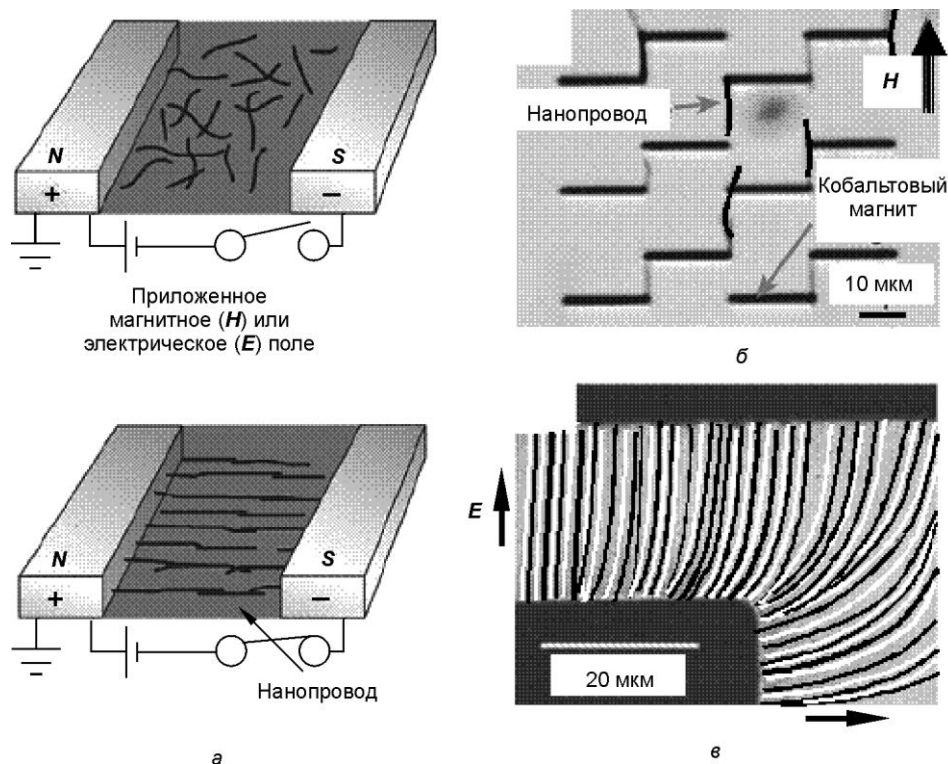


Рис. 11. Выравнивание нанопроводов: *a* — в магнитном или электрическом поле; *б* — отдельных нанопроводов из никеля с помощью профилированных кобальтовых магнитов; *в* — поляризацией гибких нанопроводов в электрическом поле [43]

с уникальными гидрофильными или гидрофобными свойствами. Они могут быть использованы в качестве компонент оптических приборов, для высокочувствительных биосенсоров и различных уникальных масок. Совместимость процесса изготовления таких структур с технологией чистой комнаты делает их интегрируемыми в технологии изготовления МЭМС и НЭМС с оптимизированными свойствами поверхности.

Самосборка позволяет синтезировать функциональные гибридные материалы [53, 54]. Естественные гибридные материалы часто имеют сложную иерархичную архитектуру на масштабах от нано- до микро- и миллиметров. Коллективные свойства таких гибридов определяются комбинацией как структуры, так и состава на каждом из уровней иерархии. Архитектура органических—неорганических гибридных материалов задается явно на различных масштабах с различной степенью сложности самосборкой из источника «мягких» материалов. Эта концепция может обеспечить простой, гибкий и экономичный подход к созданию многофункциональных наноструктур самосборкой функциональных гибридных материалов. Однако понимание принципов самосборки «мягких» конденсированных сред и применение этого подхода к разнообразным комбинациям органических и неорганических материалов — фундаментальная проблема для современного материаловедения.

ВЫВОДЫ

- Интеграция наноконпонентов в элементы и массивы возможна с помощью микротехнологии и самосборки. Это второй этап наноэлектроники, по сути аналогичный СБИС и УБИС в наномасштабе. При этом кремниевые материалы могут потерять свою главенствующую роль, уступив место другим неорганиче-

ским (например, графену и клатратам) и органическим соединениям (например, полимерам и фрагментам ДНК).

- Индустриализация органической наноэлектроники предполагает низкую себестоимость, низкое энергопотребление, согласованность с процессами производства, большую гибкость и разнообразие (например, за счет ДНК-самосборки и самоорганизации, создания и использования биороботов и наноассемблеров).

- Интерес представляет интеграция комбинации наноэлектроники и наноразмерной оптоэлектроники с микромеханикой. Такая наноинтеграция обладает широкой функциональностью и, возможно, приведет к созданию принципиально новых МЭМС и НЭМС.

- При переходе к наноразмерным компонентам и элементам важным фактором является высокий уровень вклада от каждого элемента (энергетическая эффективность), поскольку с уменьшением размерности элемента (объекта) снижается его стабильность. При этом возникает проблема оценки критерия потери эффективности с уменьшением размерности, которая пока решается чисто эмпирически.

G.S. Svechnikov, A.N. Morozovska

NANOINTEGRATION AND SELF-ASSEMBLING IN NANO-ELECTRONICS (review)

The review is devoted to the modern principles of integration and self-assembling of nanosized elements, their arrays and hierarchical structures in electronics. We consider carbon nanotubes, graphene and clathrates as materials for nanointegration. Methods of their integration into the memory cells, nanogenerators, single-electron and field-effect transistors, adhesive materials and alternative self-assembling technologies are studied. It is shown that nanocomponents integration in the elements and their arrays is possible by means of microtechnology and self-assembling, in so doing silicon materials could lose their leadership as compared to other inorganic (carbon nanotubes, grapheme, clathrates) and organic compounds (polymers and DNA fragments). The integration of the nanoelectronics and nanosized optoelectronics with micromechanics is of particular interest. Such integration has broad functionality and could potentially lead to principally new MEMS and NEMS.

Keywords: nanointegration, nanotubes, grapheme, self-assembling.

1. *Свечников Г.С., Морозовская А.Н.* Нанотрубки и графен — материалы электроники будущего. — Киев: Логос, 2009. — 170 с. — ISBN 976-966-171-200-2.
2. *Шевельков А.В.* Супрамолекулярные клатраты: от экзотических веществ к материалам нового поколения // Соросовский образ. журн. — 2004. — **8**, N 2. — P. 44—49.
3. *Katsnelson M.I.* Graphene: carbon in two dimensions // *Materials Today*. — 2007. — **10**, N 1—2. — P. 20—27.
4. *Lin Y.-M., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A. et al.* Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies // *Nano Letters*. — 2009. — **9**, N 1. — P. 422—426.
5. *Melinon P., Blase X., San Miguel A., Perez A.* Cluster assembled silicon networks. Chapter 2 in *Nanosilicon* / Ed. by Vijay Kumar. — Elsevier, 2008. ISBN 0080445284. *Melinon P.* From silicon to carbon clathrates: nanocage materials: *Handbook of Nanophysics*, 2010.
6. *Matthias W., Lutz-Gunter J.* Nanomaterials and Micro-nano-integration: The Future of Micro Systems Technologies? // *MST News*. — 2008. — N 3/08. — P. 4—6.
7. *Yao Z., Postma H.W.C., Balents L., Dekker C.* Carbon nanotube intramolecular junctions // *Nature*. — 1999. — **402**, N 6759. — P. 273—276.
8. *Javey A., Wang Q., Ural A. et al.* Carbon Nanotube Transistor Arrays for Multistage Complementary Logic and Ring Oscillators // *Nano Letters*. — 2002. — **2**, N 9. — P. 929.
9. *Liu X., Lee C., Zhou C., Han J.* First single nanotube logic device — inverter, demonstration // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — **79**, N 20. — P. 3329.
10. *Postma H.W.Ch., Teepen T., Yao Zh.* Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature // *Science*. — 2001. — **293**. — P. 76—79.
11. *Bichoutskaia E., Popov A.M., Lozovik Y.E.* Nanotube-based data storage devices // *Materials Today*. — 2008. — **11**, N 6. — P. 38—43.
12. *Hinderson C.C., Lou-Moller R., Bove T., Thomsen E.V.* MEMS Accelerometer with Screen Printed Piezoelectric Thick Film // 5th IEEE Conf. on Sensors. — 2006. — P. 1477—1480.
13. *Wang Zh.L., Song J.* Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays // *Science*. — 2006. — **312**. — P. 242.

14. Wang X., Song J., Liu J., Wang Z.L. Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves // *Ibid.* — 2007. — **316**, N 5821. — P. 102—105.
15. Lin Y.-F. *et al.* Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — **92**, N 022105.
16. Liu J., Fei P., Zhou J. *et al.* Toward high output-power nanogenerator // *Ibid.* — 2008. — **92**, N 173105.
17. Qin Y., Wang X., Wang Z.L. Microfibre—nanowire hybrid structure for energy scavenging // *Nature Letters.* — 2008. — **451**. — P. 809.
18. Yang R., Qin Y., Li C. *et al.* Characteristics of output voltage and current of integrated nanogenerators // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — **94**, N 022905.
19. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Svechnikov G.S., Kalinin S.V. Pyroelectric response of ferroelectric nanoparticles: size effect and electric energy harvesting. — <http://arxiv.org/abs/0908.2311>.
20. Шевельков А.В. Бесшумные и вечные супрамолекулярные холодильники // *Нанометр.* — 2007.
21. Choi S.U.S., Zhang Z.G., Yu W., Lockwood F.E. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — **79**, N 14. — P. 2252—2254.
22. Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M. *et al.* Carbon nanotube composites for thermal management // *Ibid.* — 2002. — **80**, N 15. — P. 2767—2769.
23. Hernandez-RamPreza F., Tarancón A., Casals O. *et al.* High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO₂ nanowire // *Sensors and Actuators. B: Chemical.* — 2007. — **121**, Iss. 1. — P. 3—17.
24. Hernandez-Ramirez F., Barth S., Tarancon A. *et al.* Water vapor detection with individual tin oxide nanowires // *Nanotechnology.* — 2007. — **18**, N 424016.
25. Chen R.J., Choi H.Ch., Bangsaruntip S. *et al.* An investigation of the mechanisms of electronic sensing of protein adsorption on carbon nanotube devices // *J. Am. Chem. Soc.* — 2004. — **126**, N 5. — P. 1563.
26. Wong S.S., Joselevich E., Woolley A.T. *et al.* Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology // *Nature.* — 1998. — **394**, N 52.
27. Kong J., Franklin N.R., Zhou C. *et al.* Nanotube molecular wires as chemical sensors // *Science.* — 2000. — **287**. — P. 622—625.
28. Freitag M., Chen J., Tersoff J. *et al.* Mobile ambipolar domain in carbon-nanotube infrared emitters // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — **93**, N 076803.
29. Avouris Ph., Freitag M., Perebeinos V. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics // *Nature Photonics.* — 2008. — **2**, N 341—350.
30. Tayebi N., Narui Y., Chen R.J. *et al.* Nanopencil as a wear-tolerant probe for ultrahigh density data storage // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — **93**, N 10. — P. 103112-1-3.
31. Tomblor T.W., Zhou C., Alexseyev L. *et al.* Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // *Nature.* — 2000. — **405**, N 769.
32. Koblinski P., Eastman J.A., Cahill D.G. Nanofluids for thermal transport // *Materials Today.* — 2005. — **8**, N 6. — P. 36—44.
33. Qu L., Dai L., Stone M. *et al.* Nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off // *Science.* — 2008. — **322**, N 5899. — P. 239—242.
34. Freitag M. Graphene: Nanoelectronics goes flat out // *Nature Nanotechnology.* — 2008. — **3**. — P. 455—457.
35. Lin Y.-M., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A. *et al.* Operation of Graphene transistors at gigahertz frequencies // *Nano Letters.* — 2009. — **9**, N 1. — P. 422—426.
36. Dimitrakakis G.K., Tyliaakis E., Froudakis G.E. Pillared graphene: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage // *Ibid.* — 2008. — **8**, N 10. — P. 3166—3170.
37. Christensen M., Abrahamsen A.B., Christensen N.B. *et al.* Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials // *Nature Materials.* — 2008. — **7**, N 10. — P. 811—815.
38. Occhipinti L. *et al.* Integration of nano-organic materials and technologies for microsystems and microelectronics // *MST News.* — 2008. — N 3/08. — P. 20—23.
39. Pasquale G.D., Fortuna L., Graziani S. *et al.* ISFE 08 Terragona (2008).
40. Ozin G.A. Nanofabrication by self-assembly // *Materials Today.* — 2009. — **12**, N 5. — P. 12.
41. Abrams Z.R., Ioffe Z., Tsukernik A. *et al.* A Complete Scheme for Creating Predefined Networks of Individual Carbon Nanotubes // *Nano Letters.* — 2007. — **7**, N 9. — P. 2666—2671.
42. Lee J.-H., Kim M.-G., Yoo B. *et al.* Biogenic formation of photoactive arsenic-sulfide nanotubes by *Shewanella sp.* strain HN-41 // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2007. — **104**, N 51. — P. 20410—20415.
43. Wang M.C.P., Gates B.D. Directed assembly of nanowires // *Materials Today.* — 2009. — **12**, N 5. — P. 34.
44. Li H., Carter J.D., LaBean T.H. Nanofabrication by DNA self-assembly // *Ibid.* — 2009. — **12**, N 5. — P. 24.
45. Hangarter C.M., Myung N.V. Magnetic alignment of nanowires // *Chem. Mater.* — 2005. — **17**, N 6. — P. 1320.

46. Liu M., Lagdani J., Imrane H. Self-assembled magnetic nanowire arrays // Appl. Phys. Lett. — 2007. — **90**, N 10. — P. 103105.
47. Zhou R., Chang H.-C., Protasenko V. et al. CdSe nanowires with illumination-enhanced conductivity: Induced dipoles, dielectrophoretic assembly, and field-sensitive emission // J. Appl. Phys. — 2007. — **101**, N 7. — P. 703—704.
48. Dingqu W., Rong Z., Zhaoying Z., Xiongying Ye. Controlled assembly of zinc oxide nanowires using dielectrophoresis // Appl. Phys. Lett. — 2007. — **90**, N 10. — P. 103—110.
49. Pelesko J.A. Self Assembly: The science of things that put themselves together. — Chapman & Hall/CRC Press, 2007.
50. Lehn J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1988. — **27**, N 11.
51. Yan H., Park S.H., Finkelstein G. et al. DNA-templated self-assembly of protein arrays and highly conductive nanowires // Science. — 2003. — **301**, N 5641. — P. 1882—1884.
52. Mirkin C.A., Letsinger R.L., Mucic R.C., Storhoff J.J. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials // Nature. — 1996. — **382**, N 6592. — P. 607—609.
53. Fahmi A., Pietsch T., Mendoza C., Cheval N. Functional hybrid materials // Materials Today. — 2009. — **12**, N 5. — P. 44.
54. Lin Y., Bker A., He J. et al. Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures // Nature. — 2005. — **434**, N 55.

Институт фізики напівпровідників
 ім. В.Е. Лашкарева
 НАН України,
 Проспект Науки, 41
 03028 Київ

Получено 05.02.2009