

Тема 6. Методы создания микро- и нано-структур

Содержание темы: Квантовые ямы, проволоки и точки; Путь "сверху вниз" и "снизу вверх";

Метод литографии; Виды литографии: фотолитография, рентгеновская, электронно-лучевая, ультрафиолетовая, ионно-лучевая, импринт-литография, иммерсионная;

Травление: Химическое травление, Электро-химическое, Ионное, Ионно-химическое, Плазмохимическое травление, Лазерно-стимулированное;

Способы роста тонких пленок: Послойный рост, Островковый, Рост Странски-Крастанова;

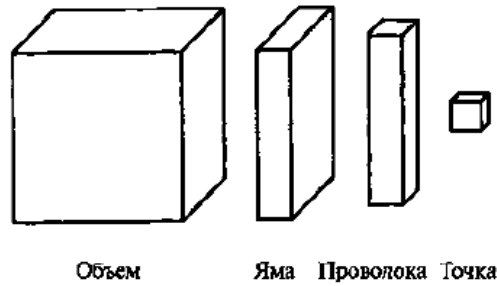
Методы создания тонких пленок: Химическое осаждение из газовой фазы,

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы, Термическое распыление, Магнетронное распыление, катодно-дуговое осаждение, Ионно-плазменное распыление, Ионно-лучевое плакирование, Ионно-лучевое осаждение, Ионная имплантация, Лазерная обработка поверхности, Молекулярная лучевая эпитаксия, Технология Ленгмюра - Блоджетт, Самосборка, Микроэлектромеханические системы.

Квантовые ямы, проволоки и точки

При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень маленьких свойства 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 получившаяся структура называется **квантовой ямой**. Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют **квантовой проволокой**. Предельный случай уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется **квантовой точкой**. Эпитет «квантовый» в названиях этих трёх типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов возникает изменение свойств квантовомеханической природы.



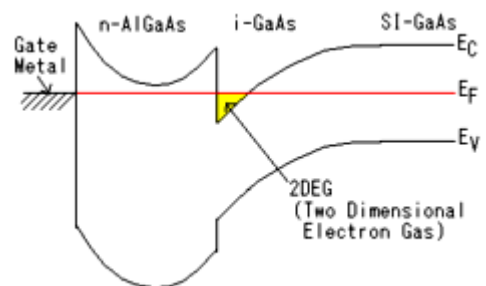
Квантовая проволока (или нить) - это структура типа медного провода - длинная в одном направлении, но с диаметром, составляющим нанометры. Электроны делокализованы и свободно движутся вдоль проволоки, но оказываются локализованными в поперечных направлениях.

И, наконец, в **квантовой точке**, которая может выглядеть как крошечный куб, короткий цилиндр или шар с размерами в несколько нанометров, электроны локализованы по всем трём пространственным направлениям, так что делокализации вообще не происходит.

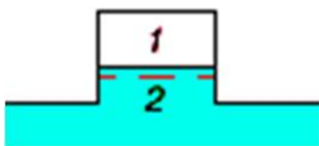
Рассмотрим подробнее квантовые наноструктуры, которые позволяют создать методы современной литографии.

1. Квантовая яма – это потенциальная яма, которая ограничивает подвижность частиц с трёх до двух измерений, заставляя их двигаться в плоском слое и образуя в нём **двумерный газ** (если заполненных подзон оказывается несколько, то газ называется **квазидвумерный**).

Квантовая яма на базе структур AlGaAs / GaAs / AlGaAs и n-AlGaAs / i-GaAs / SI-GaAs

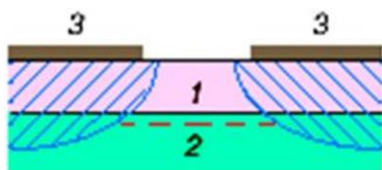


2. Квантовые нити получают с помощью субмикронной литографии: вытравливанием либо узкой полоски из самой структуры. В таких нитях живёт одномерный электронный газ.



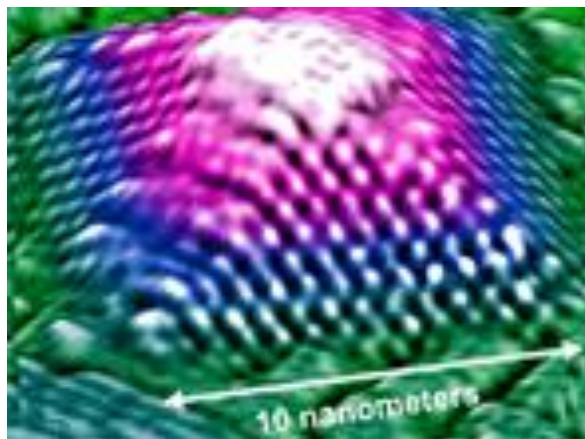
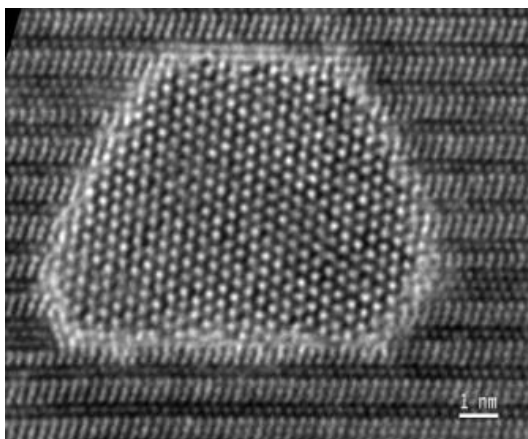
1 – AlGaAs с широкой E_g
2 – GaAs с узкой E_g

либо щели в затворе Шоттки:



1 – AlGaAs с широкой E_g
2 – GaAs с узкой E_g
3 – металлический затвор

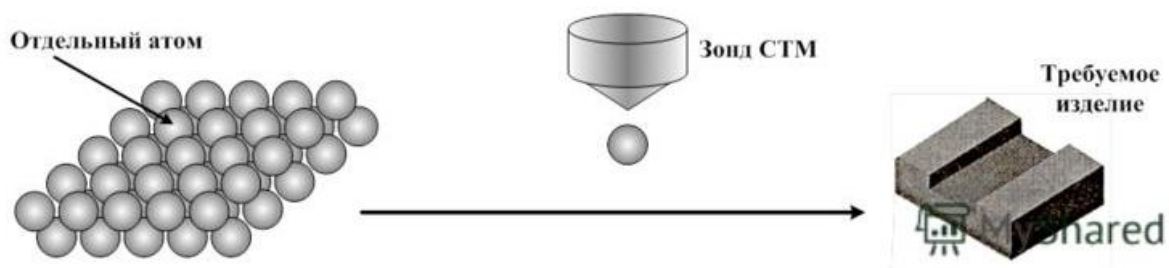
3. Квантовая точка (т.н. "искусственный атом") состоит из атомов (до 100 000 штук). Движение электронов в ней ограничено в трёх направлениях, так что спектр разрешённых состояний полностью дискретен. Если содержит один свободный электрон - типа атом водорода, два - атом гелия, и т.д.



Существует **две концепции создания наноструктур**:

путь «снизу - вверх», который состоит в том, чтобы набрать, соединить и выстроить отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру (с помощью АСМ например);

ПОДХОД «СНИЗУ-ВВЕРХ» - ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМЕТРОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЛИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ СБОРКИ НА АТОМАРНОМ УРОВНЕ ОСНОВАН НА ПРИМЕНЕНИИ СКАНИРУЮЩИХ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПОВ (СТМ, АСМ)



путь «сверху - вниз», при котором процесс начинается с обработки макромасштабного объекта или структуры и состоит в постепенном уменьшении их размеров.



Процесс формирования наноструктур по принципу **«сверху-вниз»** предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до **получения изделий с нанометровыми параметрами, методами литографии и нанолитографии.**

Первый путь подход можно осуществить с помощью **самосборки** или некоторой последовательности каталитических химических реакций.

Второй больше физический, чем химический. Его успешно используют для формирования нанопроволок и наноточек.

Рассмотрим некоторые подходы реализации пути №2, применяемые как для создания нанoeлектроники, так и для микроэлектроники.

Литография

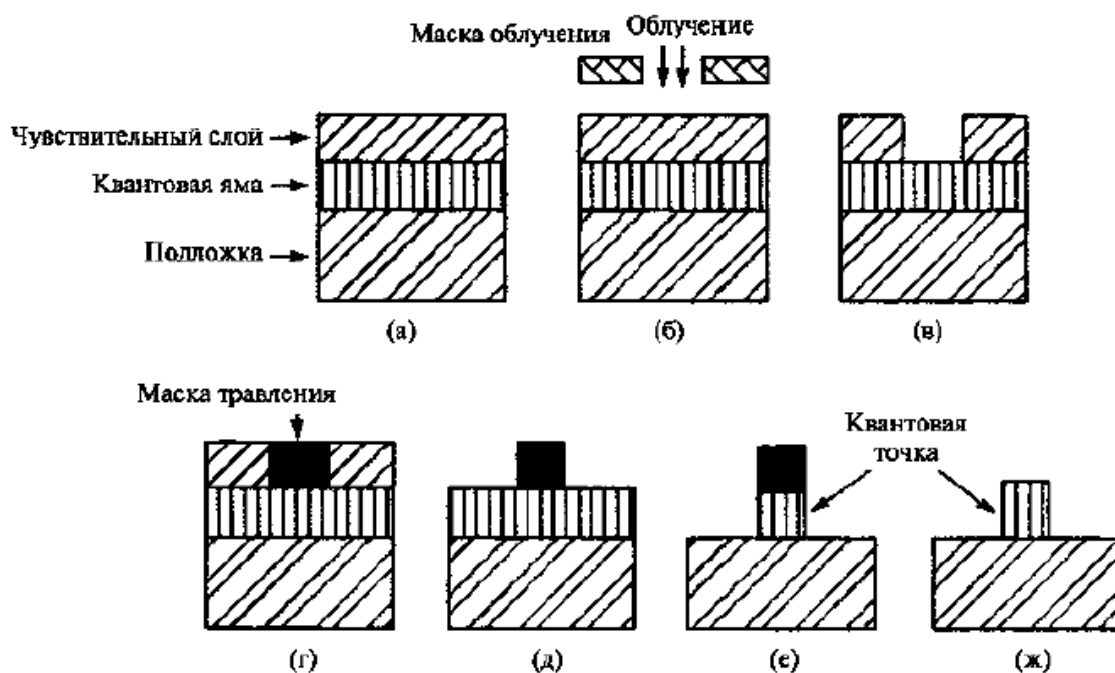
Литография - метод изготовления наноструктур, который использует формирование на поверхности образца чувствительного к облучению слоя (резиста) для формирования заданных конфигураций (от греческого lithos — камень и grapho — пишу, рисую).

Основная характеристика процесса литографии — **разрешающая способность**, то есть способность отдельно воспроизводить мелкие элементы рисунка.

В качестве излучения в литографии используют пучки электронов, нейтральных атомов (Li, Na, K, Rb, Cs...), ионов (Ga⁺), а также электромагнитное излучение видимого, ультрафиолетового или рентгеновского диапазонов.

Предельные размеры наноструктур определяются длиной волны используемого излучения. При использовании лазерного излучения с помощью удвоения и учетверения частоты удается достичь длин волн $\lambda \sim 150$ нм, удобных для формирования квантовых точек.

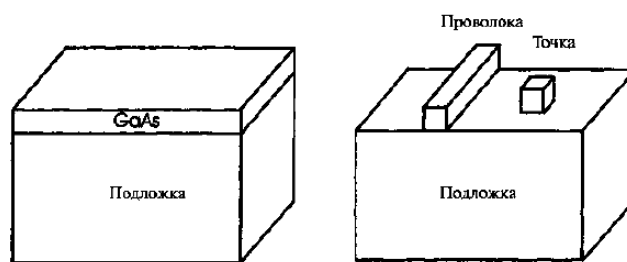
Пример: создание квантовой точки методом УФ-литографии:



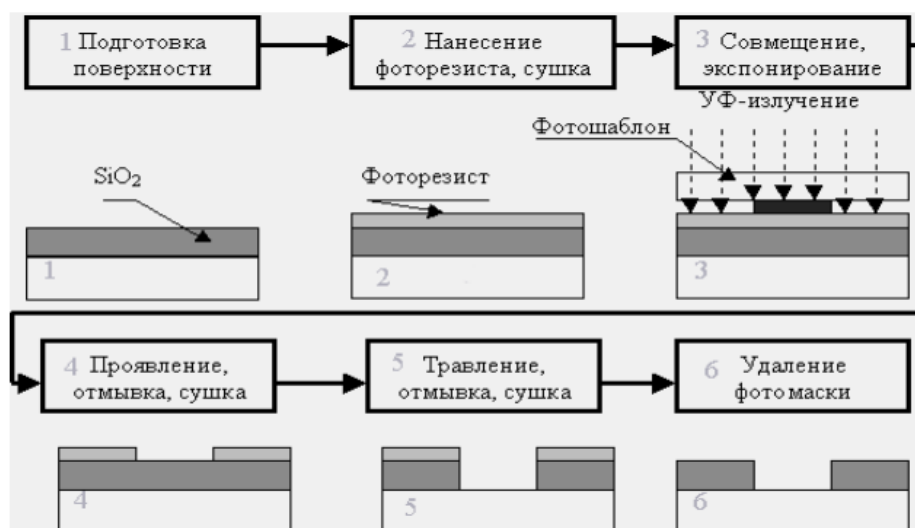
Этапы процесса:

- а) покрытие образца (двумерной квантовой ямы) слоем, чувствительным к облучению, (т.н. **резист**);
- б) нанесение (печать) на поверхности образца шаблона нужной структуры (**маски облучения**). Обычно в качестве вещества чувствительного слоя (резиста) используют полимер - полиметилметакрилат $[C_5O_2H_8]_n$;
- в) облучение через маску образца электронным пучком или светом (**фотолитография**). Облучение модифицирует незащищенные от него части чувствительного слоя таким образом, что вещество этого слоя становится растворимым в специально подобранном проявителе (в принципе облучение может проводиться и без нанесения маски: просто луч нужно очень точно направлять на выбранные для травления места поверхности);
- г) химическое травление поверхности (обработка раствором - **проявителем**), растворяется в основном облучённая часть резиста;
- д) нанесение химически стойкого к травлению вещества в углубления резиста (т.н. **маска травления**) и удаление остатков этого вещества с поверхности;
- е) удаление оставшегося слоя "маски облучения" раствором - проявителем
- ж) травление не закрытых маской участков поверхности квантовой ямы.

з) удаление маски с поверхности образованной наноструктуры. В результате травления на поверхности остаются закрытые от травителя маской части материала, представляющие собой те самые наноструктуры.



Аналогично создаются каналы:

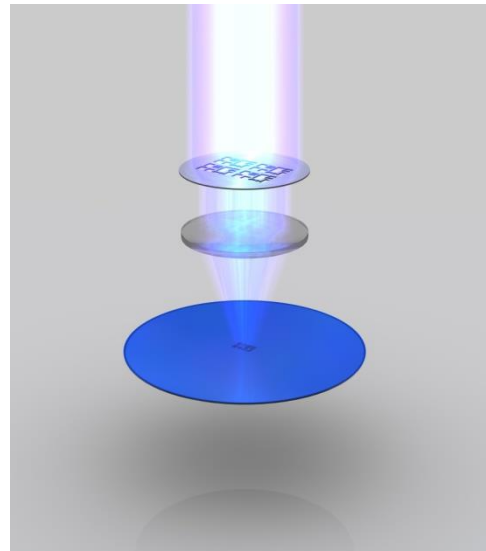


Установки центрифугирования для нанесения резиста:



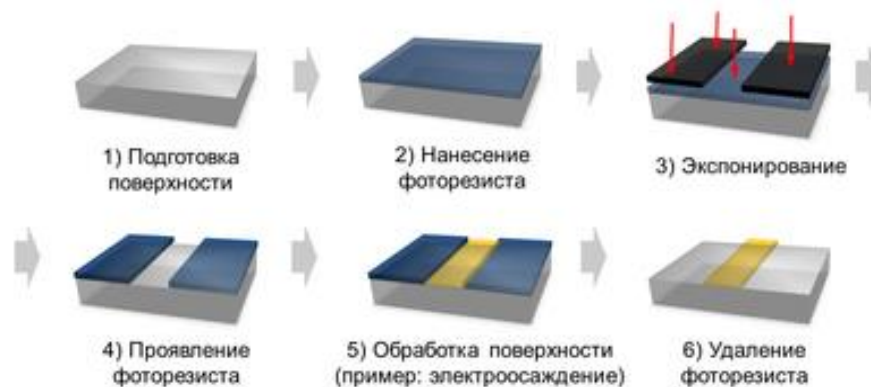
Виды литографии

1. оптическая (фотолитография)
2. рентгеновская
3. электронно-лучевая
4. ультрафиолетовая
5. ионно-лучевая
6. импринт-литография
7. иммерсионная.

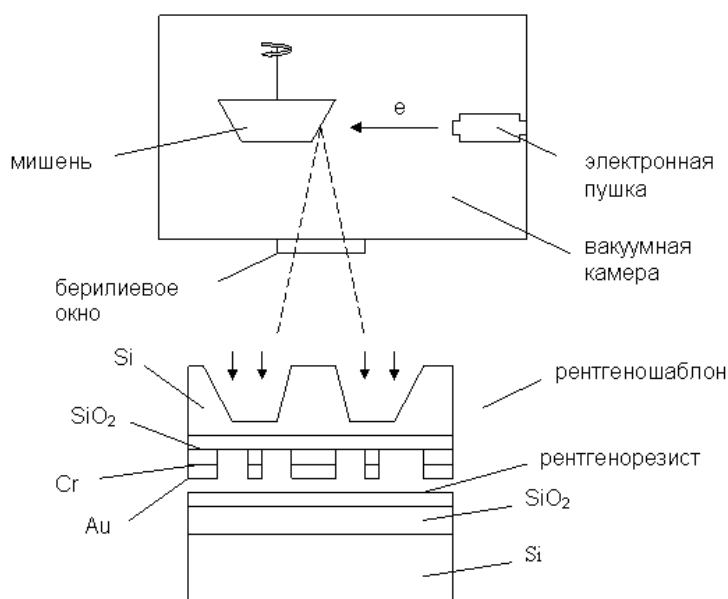


1. Фотолитография заключается в переносе изображения элементов электронной схемы с маски на полупроводниковую подложку с пленочным покрытием из фоторезиста с помощью света с длиной волны ~ 400 нм. Этот подход позволяет серийно изготавливать интегральные схемы с минимальным размером 2-3 мкм, содержащие до 10^5 транзисторов.

Схема основных этапов:



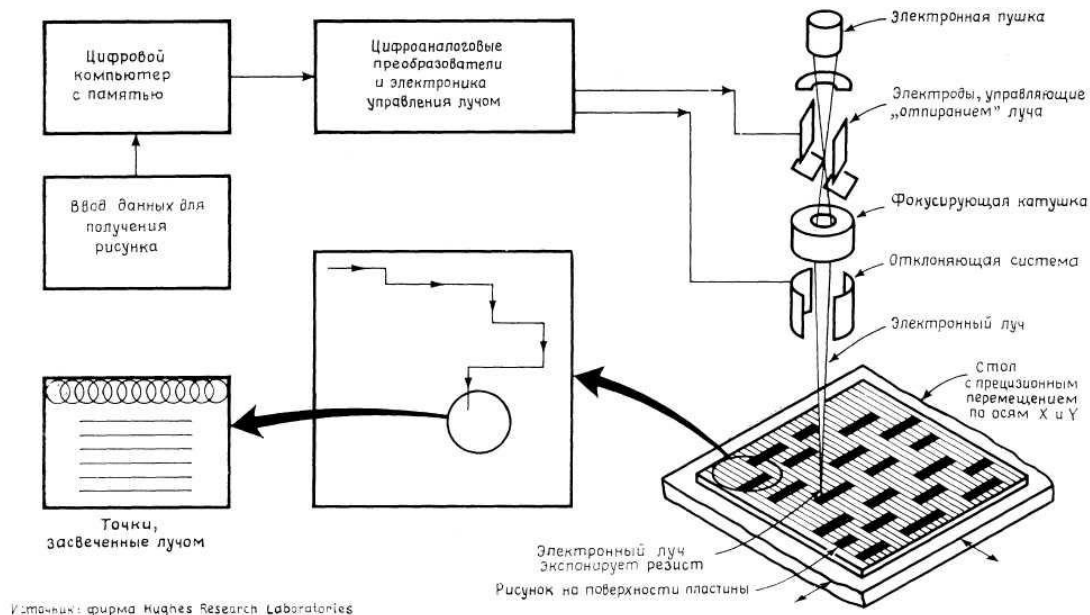
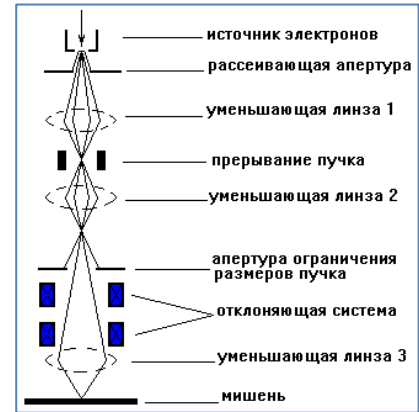
2. Рентгеновская литография. Данный вид литографии заключается в формировании защитной маски заданного профиля с субмикронным разрешением на поверхности подложки. Маска изготавливается из полимерного резиста. Необходимый рисунок на резисте формируется с помощью рентгеношаблона. Поток рентгеновского излучения направляют на рентгеношаблон, который этот поток пространственно модулирует. Резист поглощает попавшее на него излучение, и таким образом в нём формируется скрытое изображение рентгеношаблона: под действием излучения в резисте образуются высокоэнергетичные фотоэлектроны, которые вызывают сшивание молекул резиста или вообще их деструкцию.



3. Электронно-лучевая литография. Метод схож с фотолитографией, но вместо фотонов использует электроны. Поскольку длина волны электрона гораздо меньше, чем у фотона, дифракционное ограничение позволяет использовать заготовки меньшего масштаба. Такую литографию, в частности, используют для создания ФОТОлитографических масок.

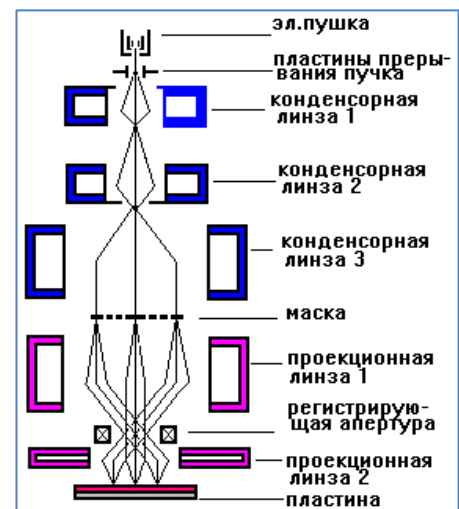
Сканирующая

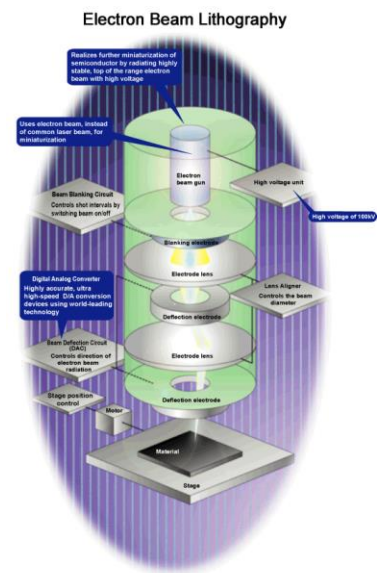
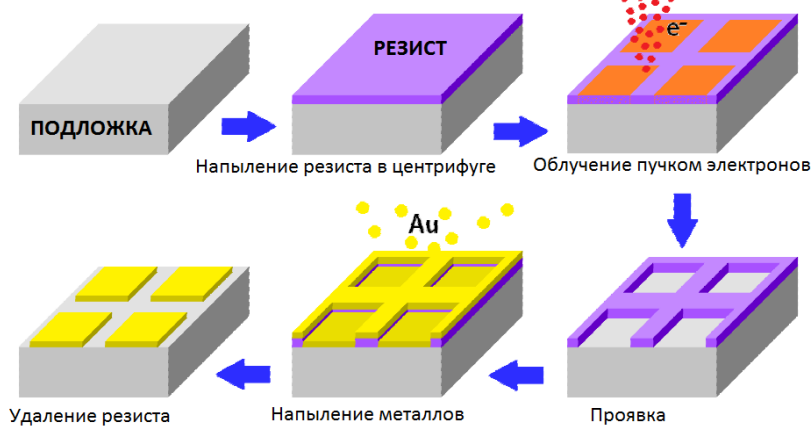
В сканирующей электронно-лучевой литографии резист экспонируется (облучается) перемещаемым в плоскости рисунка фокусированным пучком электронов (управление лучом производится компьютером по программе). Однако такое последовательное сканирование увеличивает время экспонирования всего образца.



Проекционная

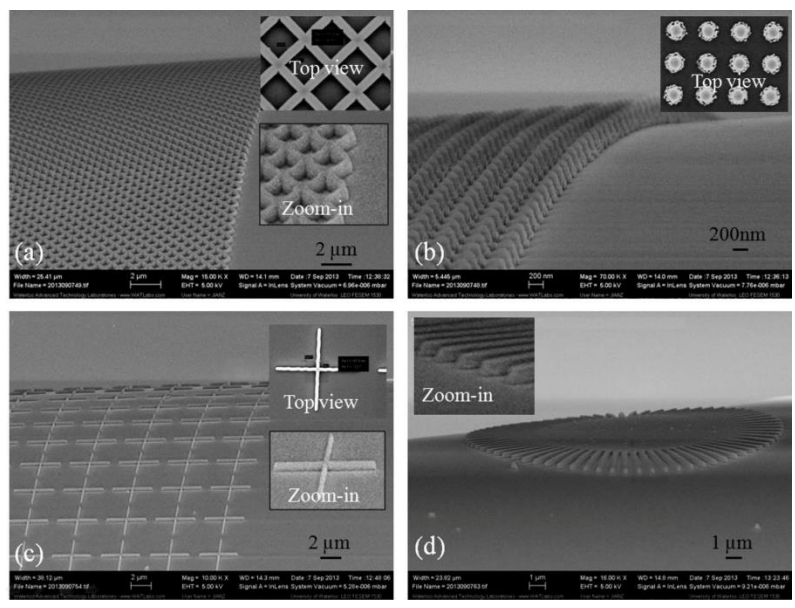
В проекционной электронно-лучевой литографии используется широкий несфокусированный поток электронов. На поверхности **оптической маски** с заданным рисунком расположен фотокатод. УФ лучи облучают его через маску, вызывая вылет электронов с фотокатода в облученных местах рисунка. Эти электроны проецируются на поверхность резиста с помощью однородных эл.-маг. полей. Рисунок за одну экспозицию!





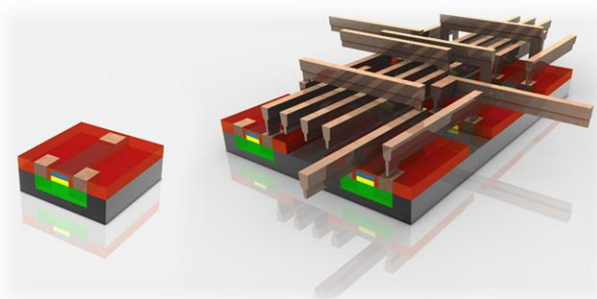
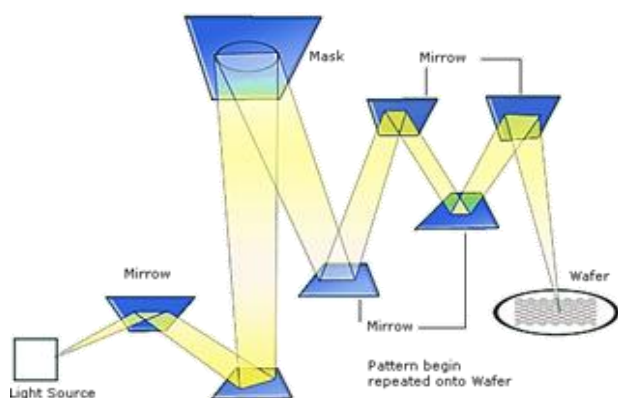
Обычно в электронной литографии используется полимер полидиметилсилоксан (PDMS), однако учёные нашли способ, как заменить его на более дешёвый полистирол (рыночная стоимость примерно в 2 раза ниже). При этом повышается чувствительность, а вместе с ней и производительность всего метода в целом, так как требуется меньше времени на создание одного «пикселя». Метод позволяет создавать 3D объекты до 1.5 мкм высотой при необычайно малой толщине (ниже 100 нм).

Суть предложенного метода заключается в том, что полистирол наносится на подложку за счёт термического испарения, а затем после воздействия электронного пучка экспонированную область можно легко растворить смесью ксилолов. В результате чего образуется полость, которая в последствие может быть заполнена различными материалами: алюминием (для создания контактов), диоксидом кремния (для создания волноводов или изолирующих плоскостей) и так далее. Можно даже «рисовать» на изогнутых поверхностях.



4. Ультрафиолетовая литография - нанотехнология электронных микросхем, использующая литографический процесс с облучением фоторезиста "глубоким" (deep ultra violet – DUV) или "жестким" (extreme ultra violet – EUV) ультрафиолетовым излучением.

Рисунок схемы задается ультрафиолетовым излучением, которое проходит через маску и фокусируется специальной системой линз и зеркал, уменьшающей заданный на маске рисунок до микроскопических размеров.

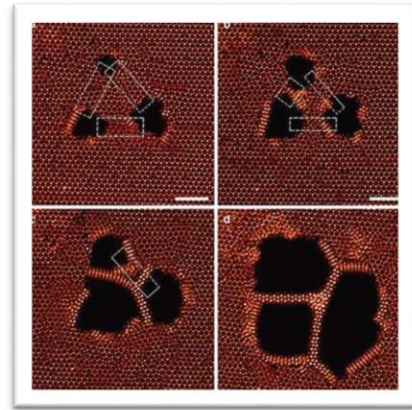
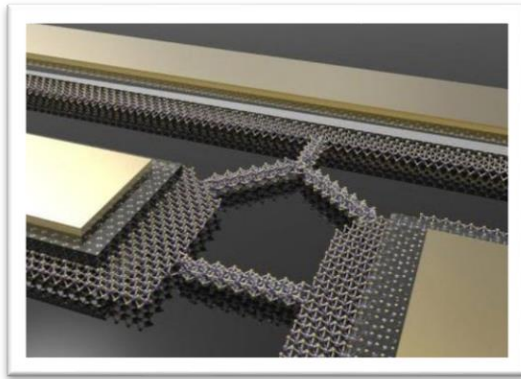


DUV: УФ излучение с длиной волны 248 нм позволяет применять шаблоны с минимальной шириной проводников 100 нм. Максимальное разрешение, достигаемое при использовании "глубокого" ультрафиолета, составляет 50-60 нм.

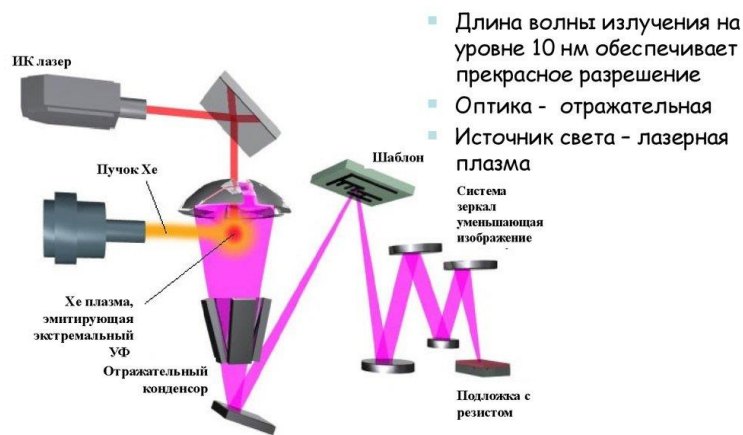
EUV: Система специальных выпуклых зеркал уменьшает и фокусирует изображение, полученное после применения маски. Для эффективного отражения УФ зеркала содержат до 80 отдельных металлических слоев каждый толщиной ~10 атомов. Жёсткий УФ с длиной волны около 13.5 нм по сравнению с "глубоким" ультрафиолетом обеспечивает почти 20-кратное уменьшение длины волны (до величины, сопоставимой с толщиной слоя в несколько десятков атомов), что делает возможным печать проводящих линий шириной до 30 нм.

Исследователь из университета Вандербилта Джанхэо Лин разработал технологию изготовления самых тонких нанопроводников **при помощи узкофокусированного луча электронов**. Полученные при помощи этой технологии гибкие металлические проводники имеют ширину всего в три атома!, что в тысячи раз меньше, чем ширина электрических проводников на чипах современных интегральных схем.

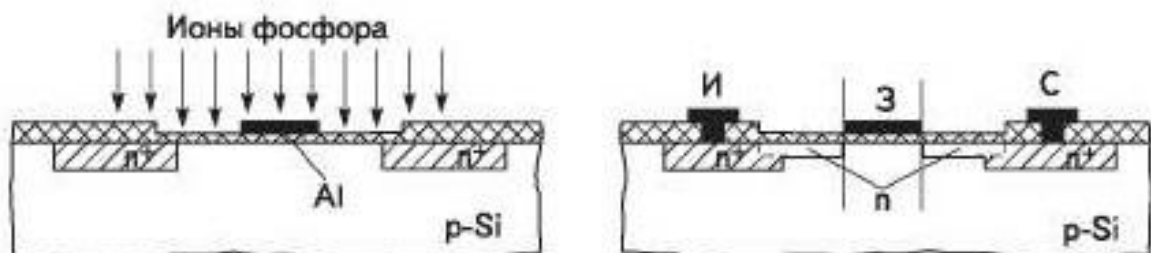
Для изготовления нанопроводников Джанхэо использовал полупроводниковые материалы, которые формируют монослои естественным путем! Эти материалы, называемые TMDC (transition-metal dichalcogenides), состоят из комбинации металла, молибдена или вольфрама, с серой или с селеном. Самым известным материалом из этого семейства является дисульфид молибдена (молибденит). Формирование монослоя:



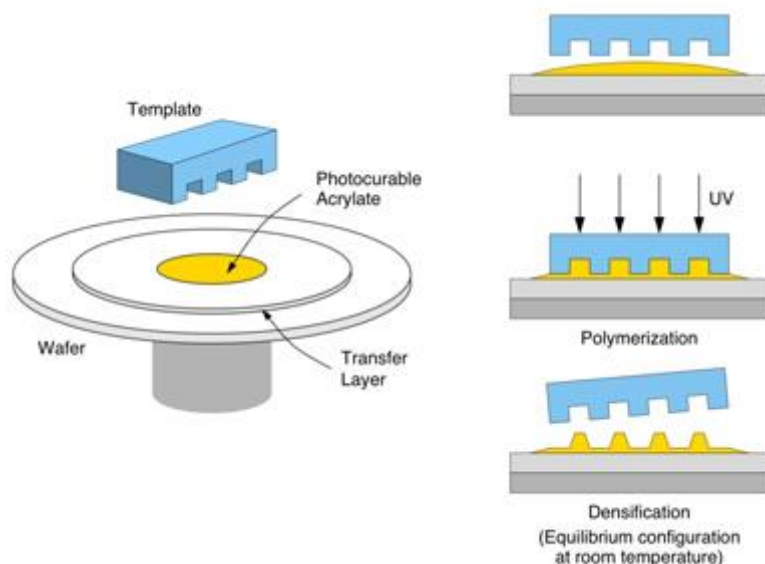
Экстремальная ультрафиолетовая литография



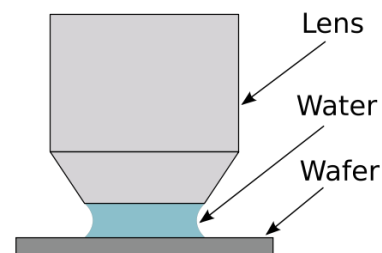
5. Ионно-лучевая литография имеет следующее преимущество: прямое и обратное рассеяния ионов пренебрежимо малы, а так как ионы в основном не проходят сквозь слой резиста (в отличие от УФ), вредные повреждения в подложке практически отсутствуют. Однако сфокусированные ионные пучки для экспонирования резистов имеют ограниченное применение, так как размер поля экспонирования не превышает 1 мм². К тому же при сканировании ионного пучка его отклонение происходит медленнее по сравнению с электронным пучком, а разрешающая способность объектива оказывается не лучше, чем 1 мкм в кристалле 5x5 мм. Ионные пучки используются в основном для изготовления фотошаблонов.



6. Импринт-литография - метод литографии, основанный на горячем тиснении. Рельефный штамп вдавливается в поверхность полимера, оставляя в нём рельефный рисунок. Также иногда называется «наноимпринтной литографией» (НИЛ), поскольку данный метод позволяет воспроизводить линии шириной несколько нанометров. Главные ограничения метода заключаются в трудностях совмещения штампов для формирования различных слоев структуры, что приводит к меньшей производительности процесса.



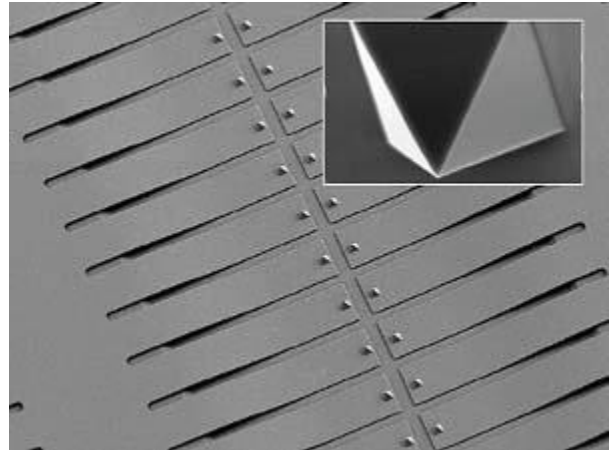
7. Иммерсионная литография. Суть её состоит во введении жидкости с высоким показателем преломления (в т.ч. воды) между проекционным оптическим объективом и пластиной с образцом для достижения большей глубины фокуса или для получения проекционной системы с улучшенной числовой апертурой, что в конечном результате улучшает разрешающую способность.



8. Перьевая нанолитография. Очень удобный способ нанесения наноструктур на поверхности предложила компания NanoInk, выпускающая самые маленькие авторучки на Земле. Их «ручка» представляет собой зонд АСМ с наконечником из нитрида кремния. Когда АСМ используется по прямому назначению, возникает проблема: на наконечнике конденсируется влага из окружающего воздуха, что ухудшает качество измерений. Оказалось, частицы воды в образующейся капельке постоянно движутся – от наконечника к поверхности и наоборот. Это свойство решили использовать для перемещения вместе с водой молекул «чернил».

Меняя уровень влажности в приборе, задают размер капельки и ширину линии. Ширина линий составила всего несколько десятков молекул, а толщина - одну молекулу. Эту технологию окрестили “**перьевой нанолитографией**”.

Система кантилеверов - набор «авторучек»:



В отличие от обычной литографии, здесь не нужно трудоемкое изготовление фотошаблона, потому что мы реально ПИШЕМ нанокнопельками.

Травление

Травление - группа технологических приёмов для управляемого удаления поверхностного слоя материала с заготовки под действием химических реактивов.

Ряд способов травления предусматривает активацию травящих реагентов посредством других физических явлений, например, наложением внешнего электрического поля при электрохимическом травлении, ионизацией молекул реагентов при ионно-плазменном травлении и т. п. Основные методы:

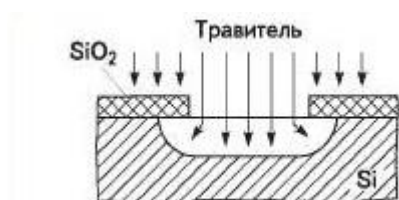
1. Химическое травление
2. Электро-химическое
3. Ионное
4. Ионно-химическое
5. Плазмохимическое травление
6. Лазерно-стимулированное

1. Химическое травление основано на процессах растворения исходных материалов.

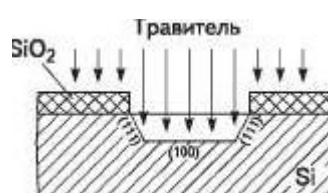
Характерная особенность локального травления (травления через защитную маску) — подтравливание: травление происходит не только в нужном направлении (перпендикулярно поверхности кристалла), но и в ненужном (вдоль плоскости кристалла — под маску). В результате размер отверстия отличается от размера окна в маске.

В последние годы широко стали использоваться методы анизотропного травления. В основу данного решения положен известный физико-химический эффект: скорость химической реакции травления зависит от кристаллографического направления. Кристалл кремния (кристалл с кубической решеткой) имеет три кристаллографические плоскости (100, 110, 111). Наименьшая скорость травления характерна для того направления, где плотность расположения атомов кремния максимальна (111), а наибольшая для того, где плотность расположения атомов минимальна (100).

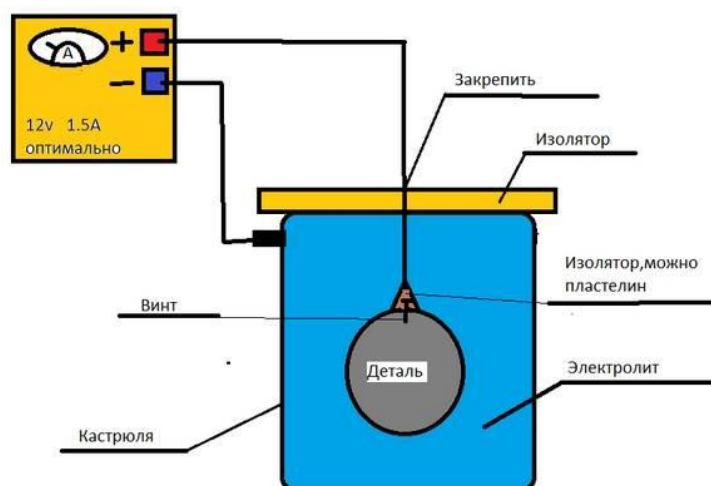
Изотропное травление:



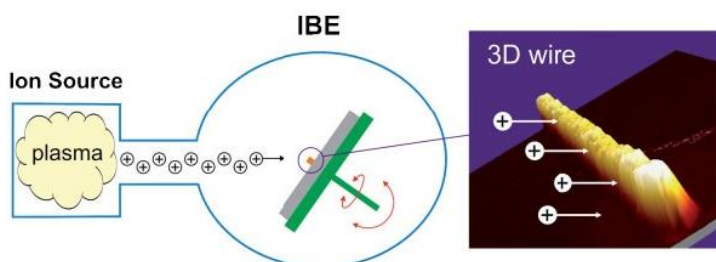
Анизотропное травление:



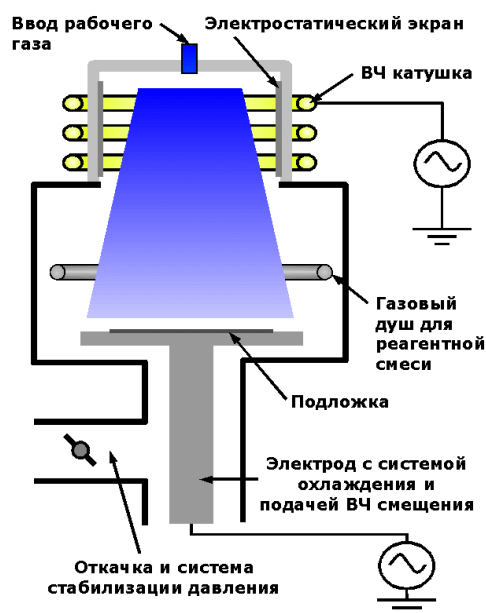
2. Электро-химическое травление:



3. **Ионное** - поверхностные слои материала удаляются с помощью физического распыления ионами.



4. **Ионно-химическое** - поверхностные слои материала удаляются не только с помощью физического распыления ионами, но также и в результате химической реакции между активными частицами и поверхностными атомами.



5. **Плазмохимическое травление (ПХТ)** - происходит в результате химических реакций между химически активными частицами и поверхностными атомами материала в области плазморазряда.

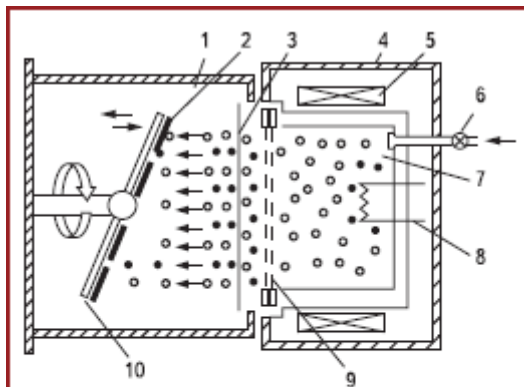


Рис. 7. Установка плазмохимического травления с автономным ионным источником:

- 1 — вакуумная камера; 2 — подложки;
- 3 — нейтрализатор; 4 — газоразрядный источник;
- 5 — магнит; 6 — натекатель; 7 — анод; 8 — катод;
- 9 — система линз; 10 — вращающийся столик

6. Лазерно-стимулированное использует лазерное излучение с энергией фотонов от 0,1 эВ (ИК-излучения) до 6 эВ (УФ-излучения) для активизации травящих частиц на поверхности твердого тела.



Самосовмещение - в качестве масок для получения последующих элементов используются ранее полученные элементы. Для реализации технологии самосовмещенных затворов в производстве транзисторов пришлось всего лишь изменить последовательность технологических операций. Слои истока (и) и стока (с) транзистора наносятся не до, а после нанесения слоя затвора (з). Как следствие, появляется возможность использовать затвор в качестве маски для получения истока и стока. Поэтому края слоя затвора и слоев истока и стока будут практически совпадать, а их перекрытие отсутствовать. Существенное уменьшение емкостей перекрытия позволило примерно на порядок (!) повысить быстродействие МОП-транзисторов.

Методы создания тонких плёнок

Нанесение тонких плёнок на подложку может осуществляться различными методами, наиболее часто используемые методы:

1. химическое осаждение из газовой и жидкой фазы
2. плазмохимическое осаждение из газовой фазы
3. термическое распыление
4. магнетронное распыление
5. катодно-дуговое осаждение
6. ионно-плазменное распыление
7. ионно-лучевое плакирование
8. ионно-лучевое осаждение
9. ионная имплантация
10. лазерная обработка поверхности
11. молекулярная лучевая эпитаксия
12. технология Ленгмюра - Блджетт

Методы получения пленок и покрытий

Физические	Термическое испарение	<ul style="list-style-type: none">• Активированное реактивное испарение• Электронно-лучевой нагрев• Лазерная обработка (лазерная эрозия)
	Ионное осаждение	<ul style="list-style-type: none">• Ионно-дуговое распыление• Магнетронное распыление• Ионно-лучевая обработка, имплантация
Химические	Осаждение из газовой фазы	<ul style="list-style-type: none">• Плазмсопровождаемые и плазмоактивируемые CDV-процессы• Электронный циклотронный резонанс
	Термическое разложение	<ul style="list-style-type: none">• Газообразные и конденсированные прекурсоры

1. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Химическое паровое осаждение (Chemical vapor deposition, CVD) основано на осаждении пленок соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии, на поверхность нагретых деталей.

Образование покрытия происходит путем последовательного наложения осаждающегося материала, что обеспечивает его ровность и однородность.

С помощью CVD-процесса производят материалы различных структур.

Для микро/нанoeлектроники: диэлектрики и электроды затворов, металлические соединения, многослойные конденсаторы, нанотрубки, нанопровода... Для создания износостойких покрытий: твердотельные смазки, плёнки защиты от коррозии, края режущих инструментов... Для оптики: оптические фильтры, прозрачные проводники, солнечные фотоэлементы, фотонные кристаллы... Другое: кантилеверы для АСМ, каталитические поверхности для химиков, топливные ячейки, наноклей, биосовместимые поверхности, синтетические алмазы...

Для нанесения металлоорганических соединений применяют **МОСVD**, который использует металлоорганические прекурсоры.

Осаждение, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций. Часто в результате реакции образуется газообразный продукт, выносимый из камеры с потоком газа.

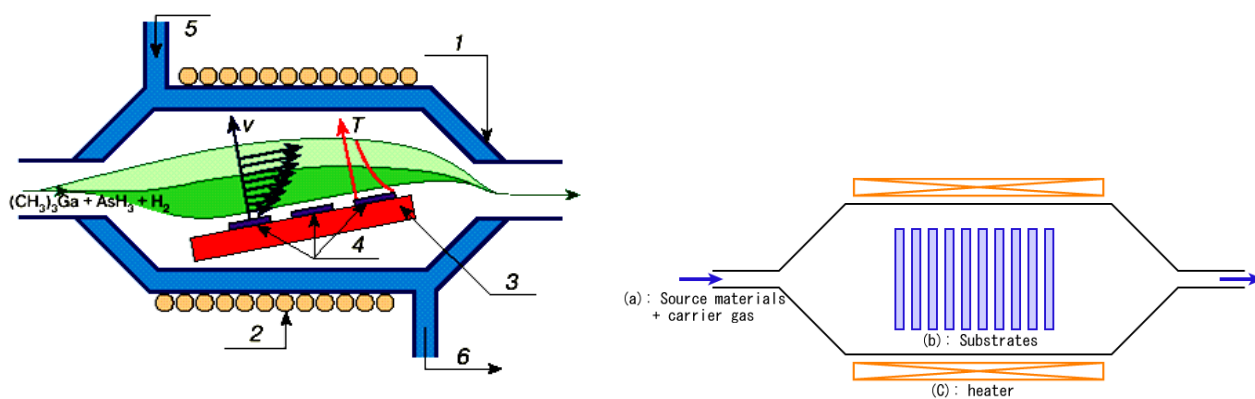


Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для МОСVD:

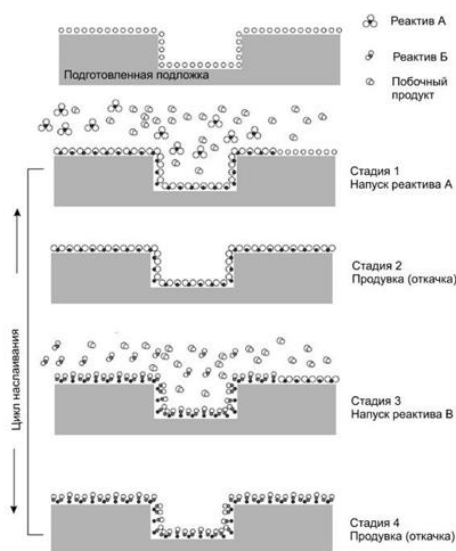
1. Кварцевый корпус, 2. Катушка ВЧ-генератора для нагревания подложки, 3. Блок нагрева подложки, 4. Подложки, 5. Водяное охлаждение (впуск), 6. Водяное охлаждение (выпуск).

Схематически показано распределение скоростей v и температуры T в газовом потоке в диффузионном слое вблизи подложки.

В процессе осаждения необходима постоянная подача инертного газа-носителя в реактор и раздельное (попеременное) введение газообразных реагентов в поток так, чтобы химические реакции протекали только на осаждаемой плёнке (в хемосорбированных слоях), то есть с исключением реакций в газовой фазе.

Наиболее оптимальное протекание химических реакций происходит при температурах 500...1500 С, поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур. Это обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также высокое качество покрытия и хорошую адгезию к подложке (высокие температуры процесса могут также активизировать процессы диффузии элементов между покрытием и подложкой).

Цикл процесса осаждения атомных слоев состоит из подачи первого прекурсора (А), продувки инертным газом (или откачки) с целью удаления непрореагировавшего компонента, подачи второго прекурсора (В) и последующей продувки, и т.д. За один цикл создается один монослой пленки, благодаря чему можно легко и точно контролировать и задавать толщину пленки.



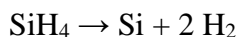
Метод обеспечивает получение беспористых покрытий сложной формы толщиной 1-20 мкм со скоростью 0,01 - 0,1 мкм/мин. Его можно использовать для нанесения покрытия на внутренние поверхности трубок и отверстий.

Данный метод впервые был реализован В. Б. Алесковским и С. И. Кольцовым в 1964 г. Чуть позже, в 1974 г, этот метод был заново «открыт» Сунтолой, который назвал его методом атомной послойной эпитаксии. Метод предлагался в разных вариантах для синтеза разных веществ, из-за чего и получил несколько названий: молекулярное наслаивание, химическая сборка, молекулярная послойная эпитаксия, атомная послойная эпитаксия, атомное послойное испарение, атомно-слоевое осаждение и др.

Основным недостатком CVD-метода является необходимость нагрева деталей до высоких температур: это с одной стороны оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, а с другой - мешает создавать наноструктурное состояние самого покрытия.

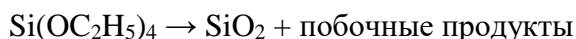
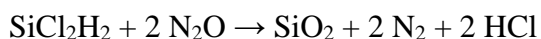
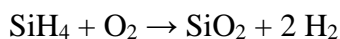
Примеры процессов CVD для микроэлектроники:

1. **Поликристаллический кремний** получают из силанов при следующей реакции:

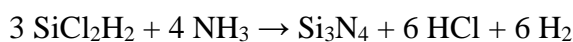
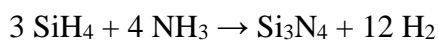


Реакция обычно проводится либо в техническом вакууме, либо с подачей силана.

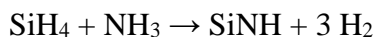
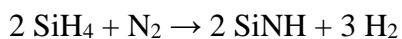
2. **Диоксид кремния** может наноситься несколькими различными процессами:



3. **Нитрид кремния** часто используют как изолятор и химический барьер при производстве интегральных микросхем. Используют следующие две реакции:

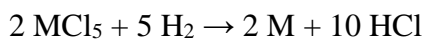


4. Следующие две реакции используют **в плазменных процессах** для отложения SiNH:



5. CVD используют для нанесения **молибдена, тантала, титана, никеля и вольфрама**.

При нанесении на кремний эти металлы могут формировать полезные **силициды** (соединения с кремнием). В целом, для металла *M*, реакция выглядит так:



Жидкофазное осаждение

Газофазные методы обеспечивают большую чистоту продукта, так как отсутствует растворитель, необходимый для жидкофазного осаждения. Однако применение газофазных методов ограничивается требованием нелетучести продукта (чтобы не испарялся с подложки в паре) и его термической устойчивостью (чтобы не разлагался на нагретой подложке).

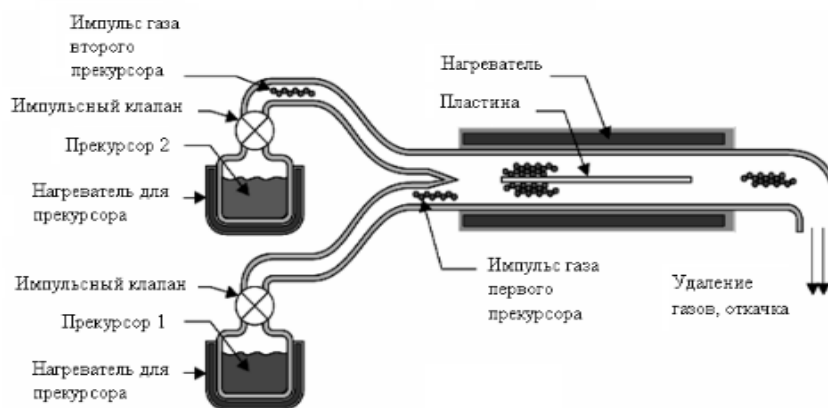
Осаждение из растворов позволяет проводить процесс при нормальных условиях, например, синтез труднорастворимых веществ (сульфидов, гидроксидов, фосфатов и т.д.) за счёт повторения циклов окунания подложки в раствор, подъема и промывки (метод ионного наслаивания).

Стадии процесса:

1) подготовка поверхности подложки: формирование требуемого состава и расположения функциональных групп (путём нагрева подложки, или воздействием плазмы, ультрафиолетового облучения, лазерной обработки и т.д.);

2) стадия химической реакции реагента с функциональными группами на поверхности подложки (хемосорбция);

3) удаление не вступившего в реакцию избытка реагента и продуктов реакции.

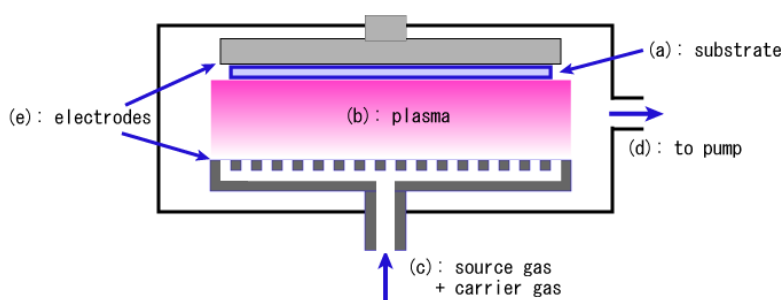


Недостатком метода является формирование во многих случаях гидратированной формы продукта. При обезвоживании этой формы (например, нагреванием) происходит перестройка кристаллической решетки с разрушением структуры плёнки.

2. Плазмо-химическое осаждение из паровой фазы (PECVD)

Плазмо-химическое осаждение из паровой фазы (Plasma enhanced chemical vapor deposition PECVD) это процесс химического осаждения тонких пленок из паровой фазы при низком давлении с использованием плазмы тлеющего разряда.

Плазма нужна для разложения прекурсоров, активации поверхности подложки и ионного ассистирования хим. реакций. Материал мишени в виде ионов взаимодействует в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. При этом на поверхность обрабатываемых деталей осаждается покрытие в виде нового соединения. Типичным примером может служить получение покрытия из нитрида титана, когда в плазме тлеющего разряда происходит взаимодействие ионов титана и азота.



В PECVD используются аналогичные CVD-методу химические реакции, но из-за активации плазмой тлеющего разряда необходимые для их протекания температуры снижаются до 200 С. Такой подход позволяет преодолеть основной указанный выше недостаток CVD-метода - требование высоких температур. Однако при этом практически невозможно получение покрытий с очень высокой чистотой химического состава, так как из-за недостаточной десорбции при низкой температуре подложки в формирующееся покрытие могут проникать примеси реакционных газов.

Этим методом успешно получают алмазные плёнки и даже относительно толстые изделия, такие как окна для оптических систем.

Другие разновидности: CVD активированный СВЧ плазмой вместо тлеющего разряда (MPCVD); CVD усиленный непрямой плазмой (RPECVD), при котором в плазме газового разряда происходит только разложение прекурсоров, в то время как сама подложка не подвергается её действию; пламенное разложение (CCVD) - процесс сгорания в открытой атмосфере.

3. Термическое распыление

Исходный материал испаряется в вакууме. Вакуум позволяет частицам пара конденсироваться непосредственно на напыляемом изделии (подложке). Похожим образом появляются капли воды на крышке кипящей кастрюли.

В качестве источника тепла могут использоваться: резистивные испарители, тигель с косвенным нагревом, электронным или индукционным, электронный луч, лазерная абляция.



Термическое напыление с резистивного испарителя

В высоком вакууме длина свободного пробега испарённых частиц больше расстояния до подложки, и они могут попадать на неё без рассеяния на молекулах остаточного газа и без нарушения химического состава. При обычно используемом давлении 10^{-4} Па, частица диаметром 0,4 нм имеет длину свободного пробега 60 м. За счёт отсутствия столкновений, частицы испарённого материала сохраняют **высокую температуру, которая обеспечивает необходимую подвижность** для формирования на подложке плотного слоя.

Если подложка имеет неровную поверхность, как это часто бывает с интегральными схемами, испарённый материал осаждается неравномерно. Поскольку испарённые частицы попадают на подложку преимущественно с одного направления, выступающие детали рельефа препятствуют попаданию материала на некоторые участки поверхности. Это явление называется «затенением».

Если произвести процесс напыления при плохом вакууме, то полученное покрытие будет неоднородным, пористым из-за газовых включений и неплотным.

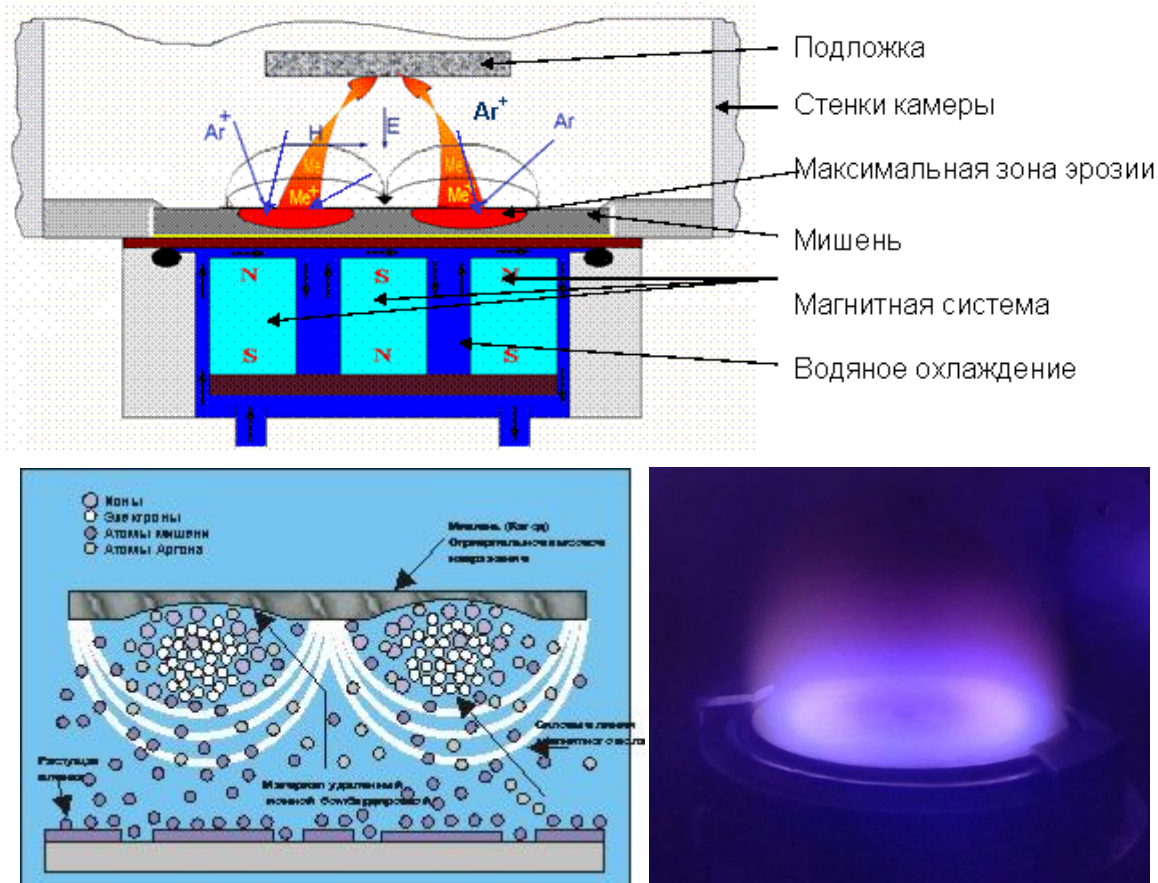
Недостатком метода является сложность напыления материалов сложного состава из-за их разделения в камере, вызванного разницей в давлениях пара компонентов.

Термическое напыление используется в микротехнологии и для изготовления таких изделий, как металлизированная пластиковая плёнка или тонированные стёкла.

4. Магнетронное распыление

Магнетронное распыление основано на распылении поверхности катода-мишени ускоренными ионами. Ионы образуются в плазме тлеющего разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях (магнитное поле концентрирует плазму на мишени). За счет такой локализации ионных ударов появляется возможность распыления не только металлических, но и диэлектрических и полупроводниковых материалов. Образовавшиеся потоки атомов мишени устремляются в направлении подложки и образуют на ней покрытие.

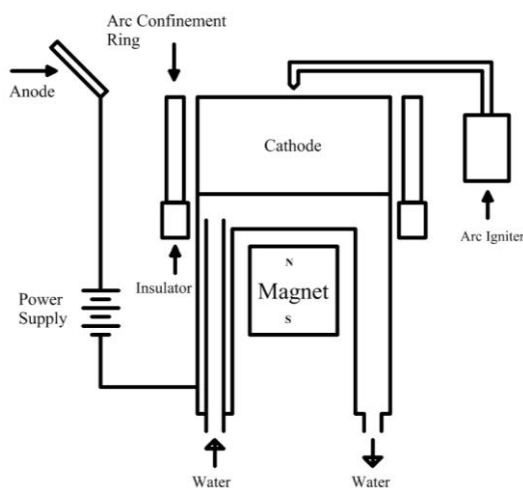
Распыление металлов и сплавов производят в среде инертного газа (часто аргона) с использованием источника постоянного тока - т.н. **реактивное напыление**. В плазме магнетронного разряда реактивный газ диссоциирует, и его радикалы взаимодействуют с осаждёнными на подложку атомами мишени, формируя новое химическое соединение.



Преимущества магнетронного распыления: высокая скорость распыления (до 1-2 мкм/мин) при низких рабочих напряжениях (600-800 В) и при небольших давлениях рабочего газа ($5 \cdot 10^{-1} - 10$ Па), отсутствие перегрева подложки (100 - 250 С), малая степень загрязнения пленок примесями, возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.

5. Катодно-дуговое осаждение

Катодно-дуговое осаждение (Arc-PVD) - это **физический** метод нанесения тонких плёнок в вакууме, путём конденсации на подложку материала из плазменных потоков, которые образуются в катодном пятне дуги **сильноточного низковольтного разряда**, развивающегося исключительно в парах материала электрода.



Вакуумно-дуговой процесс испарения начинается с зажигания вакуумной дуги (характеризующейся высоким током и низким напряжением), которая формирует на поверхности катода (т.н. мишени) точечные эмиссионные зоны («катодные пятна» диаметром ~ 10 мкм), в которых концентрируется вся мощность разряда.

Локальная температура катодного пятна чрезвычайно высока (около 15000°C), что вызывает интенсивное испарение и ионизацию в них материала катода и образование высокоскоростных потоков плазмы, распространяющихся из катодного пятна в окружающее пространство.

Отдельное катодное пятно существует только в течение очень короткого промежутка времени (микросекунды), оставляя на поверхности катода характерный микрократер, затем происходит его погасание и инициация нового катодного пятна в новой области на катоде, близкой к предыдущему кратеру. Визуально это воспринимается как перемещение дуги по поверхности катода.

Так как дуга, по существу, является проводником с током, на неё можно воздействовать наложением электромагнитного поля, что используется на практике для управления перемещением дуги по поверхности катода, для обеспечения его равномерной эрозии.

Метод используется для нанесения металлических, керамических и композитных плёнок, активно используется для синтеза на поверхности режущего инструмента очень

твёрдых износостойких и защитных покрытий, значительно продлевающих срок его службы. Помимо прочего, например, нитрид титана популярен ещё в качестве стойкого декоративного покрытия «под золото». При помощи данной технологии может быть синтезирован широкий спектр сверхтвёрдых и нанокompозитных покрытий, включая TiN, TiAlN, CrN, ZrN, AlCrTiN и TiAlSiN.

6. Ионно-плазменное распыление

Один из вариантов использования дугового разряда.

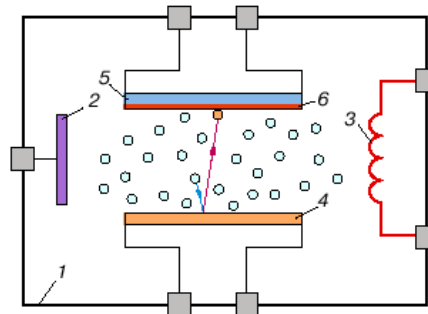
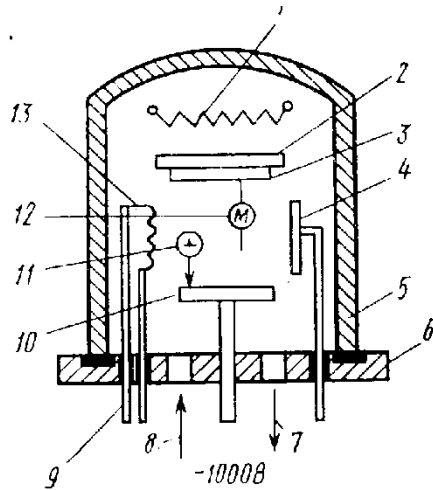


Рис. 2. Схема установки для четырехэлектродного распыления: 1 – вакуумная камера, 2 – анод, 3 – катод, 4 – мишень, 5 – подложка, 6 – аморфный материал

Установка для ионноплазменного распыления: 1 - нагреватель; 2 - держатель подложки; 3 - подложка; 4 - анод; 5 - колпак; 6 - плита; 7 - присоединение к вакуумному насосу; 8 - подвод аргона; 9 - токопровод; 10 - катод (мишень); 11 - ион аргона; 12 - атом металла; 13 - термокатод.

7. Ионно-лучевое плакирование

Этот метод представляет собой дальнейшее развитие метода термического напыления. С помощью **термического испарения** (наиболее перспективным считается использование лазерного излучения - см. рисунок) получается паровая фаза материала. Часть её ионизируется и переходит в состояние плазмы (за счет возбуждения между испарителем и подложкой **тлеющего разряда**). Заряженные частицы под действием электромагнитного поля ускоряются и с достаточно высокой энергией подлетают к подложке. Между частицами материала и подложкой создается прочное соединение, а формирующееся покрытие обладает высокой плотностью.

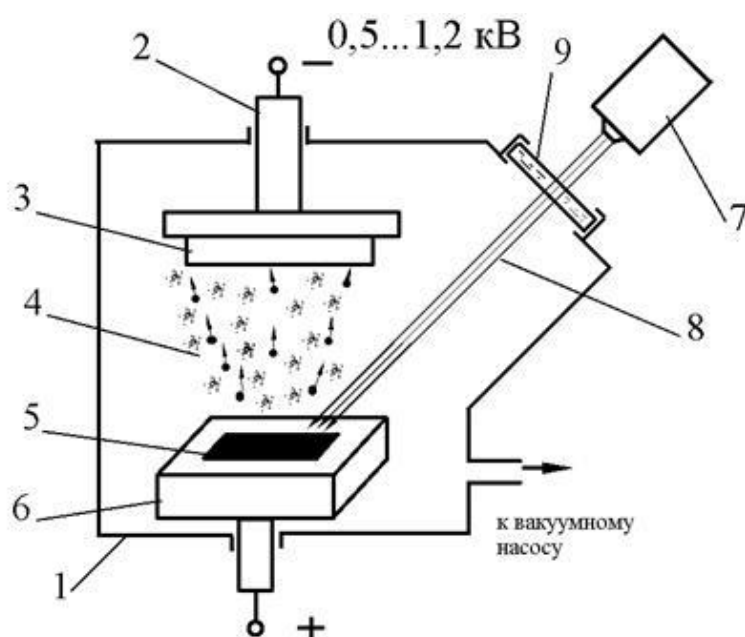


Схема метода ионного плакирования 1- вакуумная камера, 2 - держатель подложки, 3 - подложка (катод), 4 - зона плазмы тлеющего разряда, 5 - испаряемый материал, 6- испаритель - анод, 7- лазер и устройства фокусировки и управления лазерным лучом, 8- лазерное излучение, 9- прозрачное для лазерного излучения окно.

К достоинствам метода относятся сравнительно низкая температура нагрева подложки и простота реализации. Однако эффект рассеяния и одновременное осаждение ионизированных и неионизированных частиц не всегда позволяют обеспечить хорошую равномерность покрытий, да и подложка должна быть электропроводной.

8. Ионно-лучевое распыление

Ионно-лучевое распыление представляет собой усовершенствованный вариант катодного распыления. Главное отличие метода в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде **концентрированного потока ионов**. Метод применяется в нанoeлектронике для получения многослойных слоистых структур с толщиной слоев 1-10 нм.

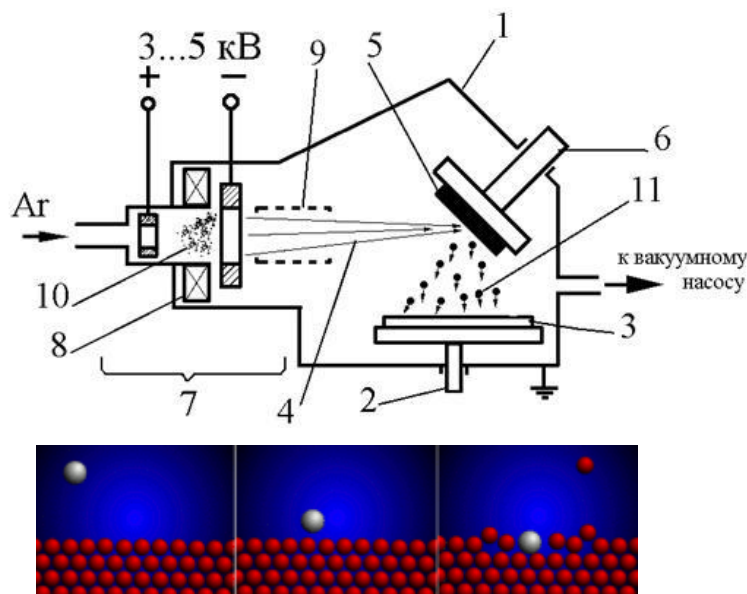


Схема ионно-лучевого распыления: 1 - вакуумная камера, 2 - держатель подложки, 3 - подложка, 4 - концентрированный поток ионов, 5 - **распыляемый материал**, 6 - держатель мишени, 7 - **ионно-лучевой источник**, 8 - магнитная система концентрации плазмы тлеющего разряда, 9 - устройство фокусировки ионного луча, 10 - зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 11 - **поток частиц осаждающегося на подложку материала**.

Концентрация плазмы разряда внутри источника ионов (7) позволяет избежать сильного разогрева материала подложки. Процесс ведут в низком вакууме $\sim 10^{-3}$ Па.

Поскольку образование ионного луча (4) не связано с распыляемым материалом (5), то возможно распыление как металлических, так и диэлектрических материалов.

Распыляемый ионами материал мишени (5) также может ионизироваться и ускоряться при приложении к подложке (3) дополнительного потенциала смещения.

Недостатком методом ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия, так как при столкновении ионов с мишенью в ней происходит **комплекс сложных процессов**: имплантация (проникновение ионов в материал), распыление поверхности, каскады столкновений атомов в поверхностном слое с образованием дефектов и перемешиванием, диффузия, адсорбция и т.д.

9. Ионная имплантация

Метод основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Процесс проводят в вакууме (10^{-3} - 10^{-2} Па) с помощью **ионно-лучевых ускорителей** (имплантеров). Эти установки включают один или несколько ионных источников, в которых происходит перевод материала в ионизированное состояние плазмы (ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения, в том числе лазерного, тлеющим разрядом и т. п.).

Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются в электрическом поле до высоких энергий (10—2000 КэВ).

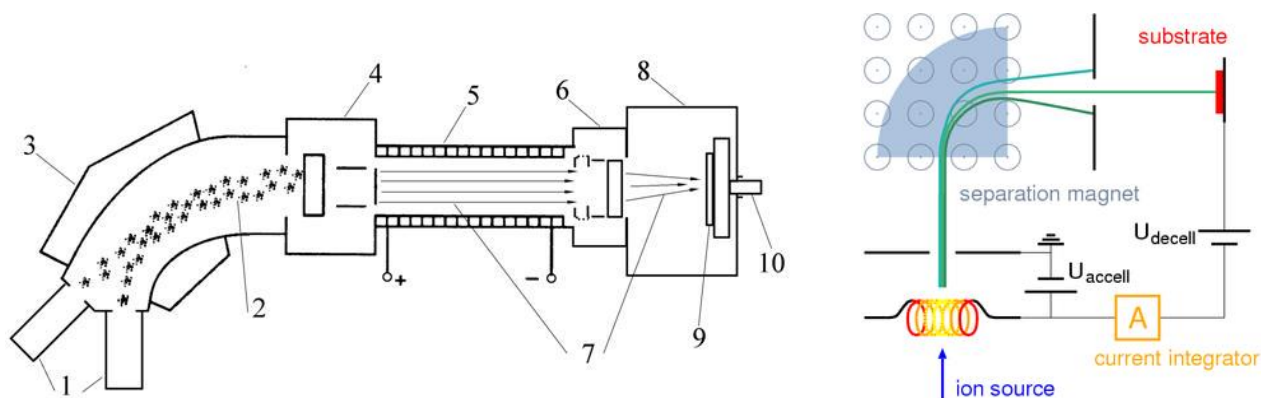


Схема метода ионной имплантации: 1- источники ионов, 2- поток ионов, 3- система анализа и сепарации ионов, 4- система фокусировки, 5- ускоритель ионов, 6- система стабилизации и сканирования ионного луча, 7- ионный луч, 8- вакуумная камера, 9- модифицируемый материал, 10- держатель модифицируемого материала.

Для сканирования ионного луча служит система электрических линз и отклоняющих пластин. В зависимости от конструкции имплантера диаметр пятна ионного луча на поверхности материала может составлять от 10 до 200 мм.

Попадая на модифицируемый материал ионы внедряются в него на глубину 5 - 500 нм (в зависимости от их энергии: условно выделяют низкоэнергетическую имплантацию, в которой энергия ионов 2 - 10 кэВ, и высокоэнергетическую - с энергией ионов 10 - 400 кэВ).

При взаимодействии бомбардирующих ионов с поверхностными слоями материала протекает целый **комплекс сложных процессов**: имплантация (проникновение ионов в материал), распыление поверхности, каскады столкновений атомов в поверхностном слое с образованием дефектов и перемешиванием, диффузия, адсорбция и т.д.

Основные достоинства ионной имплантации: возможность получать практически **любые сочетания материалов** в поверхностном нанослое, вне зависимости от пределов растворимости компонентов в твердой фазе (т. е. можно получать такие сплавы, которые невозможны в обычных условиях), а также возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать **сложные поверхностные наноструктуры**.

К недостаткам метода относятся: возможность обработки поверхностей материалов только в зоне прямого действия ионного луча (парофазная эпитаксия наносит слои везде, куда добирается пар), протекание процессов распыления поверхности, высокая стоимость и сложность оборудования (нужны ускорители).

Метод широко используется при создании полупроводниковых приборов планарной технологии. Применяется для образования в приповерхностном слое полупроводника областей с содержанием донорных или акцепторных примесей с целью создания р-п-переходов и гетеропереходов, а также низкоомных контактов.

Ионную имплантацию также применяют как метод легирования металлов для изменения их физических и химических свойств (повышения твердости, износостойкости, коррозионной стойкости и т. д.).

Ионно-лучевое перемешивание

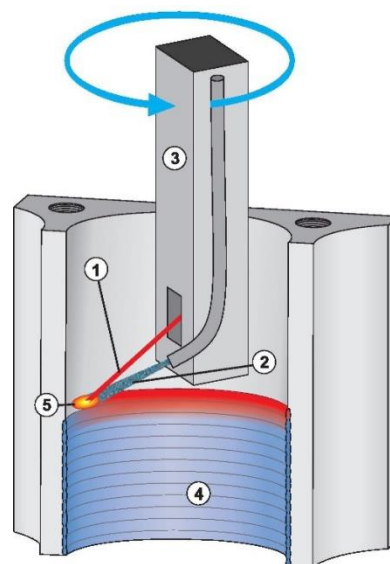
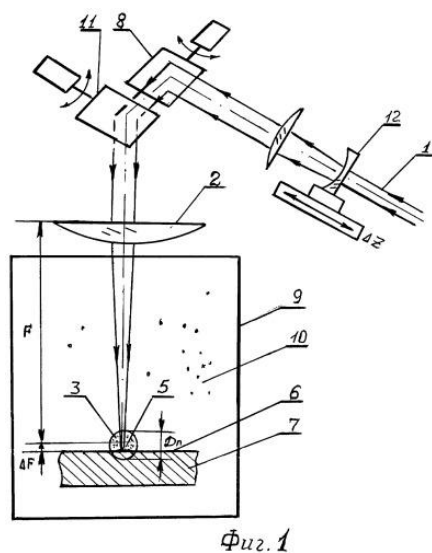
Один из дополнительных вариантов использования установки ионной имплантации - это **Ионно-лучевое перемешивание**. Ионному облучению подвергается композиция из **материала с уже нанесенным поверхностным слоем**. Бомбардирующие поверхность ионы инертного газа (чаще всего аргон или ксенон) выбивают из равновесных положений атомы материала слоя и основы, вызывая каскады атомных столкновений. В результате граница между поверхностным слоем и основой размывается и происходит перемешивание.

10. Лазерная обработка поверхности

Наноструктурирование тонких поверхностных слоёв металлических материалов достигается путем взаимодействия вещества с мощным лазерным излучением. Как правило, используется импульсное лазерное излучение.

Под действием лазерного облучения поверхностный слой материала толщиной 0,1 - 100 мкм очень быстро плавится. При этом основная масса металлического материала вследствие кратковременности термического воздействия не нагревается и обеспечивает высокие скорости теплоотвода. Высокие скорости охлаждения позволяют достигать получения нанокристаллической или даже аморфной структуры.

Аморфную структуру впоследствии можно перевести в нанокристаллическое состояние с помощью проведения дополнительной термообработки.



Слева: способ получения **наноструктурированной** поверхности сталей методом лазерно-плазменной обработки. Справа: **лазерное легирование** рабочих поверхностей цилиндров с помощью лазерного луча и струи порошка.

Лазерное легирование или лазерная имплантация связана с дополнительным введением в оплаиваемый поверхностный слой легирующих веществ.

Такое введение может проводиться как за счет предварительного нанесения тонкой пленки легирующего вещества на поверхность обрабатываемого материала, так и за счет инъекции частиц порошка (в т.ч. наночастиц) в струе газа в зону воздействия лазерного излучения.

11. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (М.Л.Э.) - выращивание одного кристаллического материала на поверхности другого в сверхвысоком вакууме. Метод позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины (слои) с моно-атомно гладкими границами между слоями и даже с заданным профилем легирования.

Потоки атомов необходимых элементов направляются на нагретую монокристаллическую подложку в сверхвысоком вакууме и осаждаются там с образованием тонкой пленки требуемого состава.

Схема простейшей установки:

- 1 – держатель образца с нагревателем;
- 2 – образец;
- 3 – масс-спектрометр;
- 4 – эффузионные ячейки Кнудсена;
- 5 – заслонки;
- 6 – манипулятор;
- 7 – электронная пушка ДОБЭ;
- 8 – люминесцентный экран.

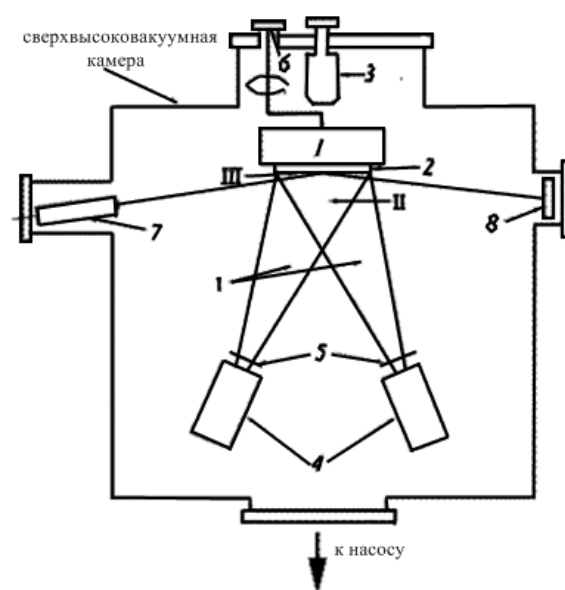
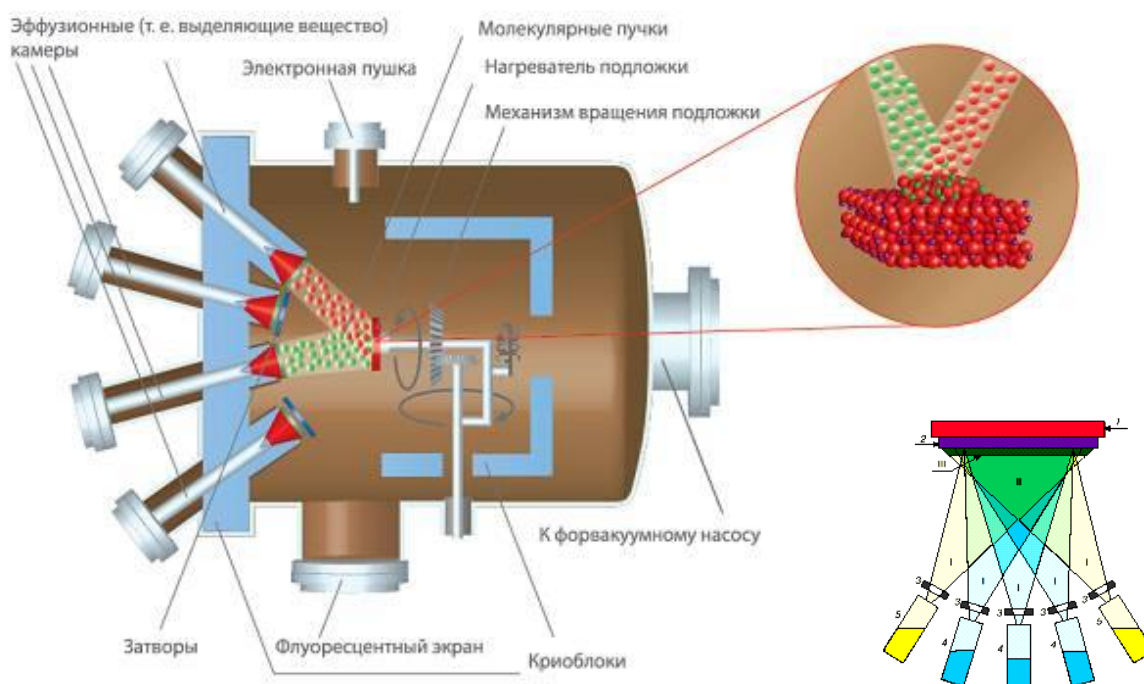


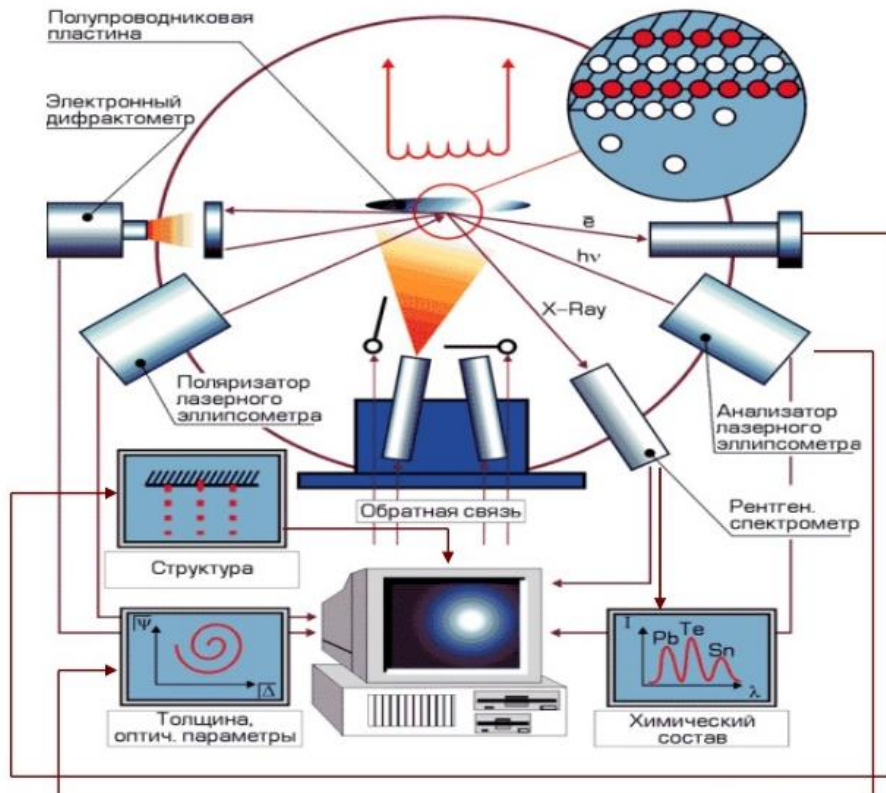
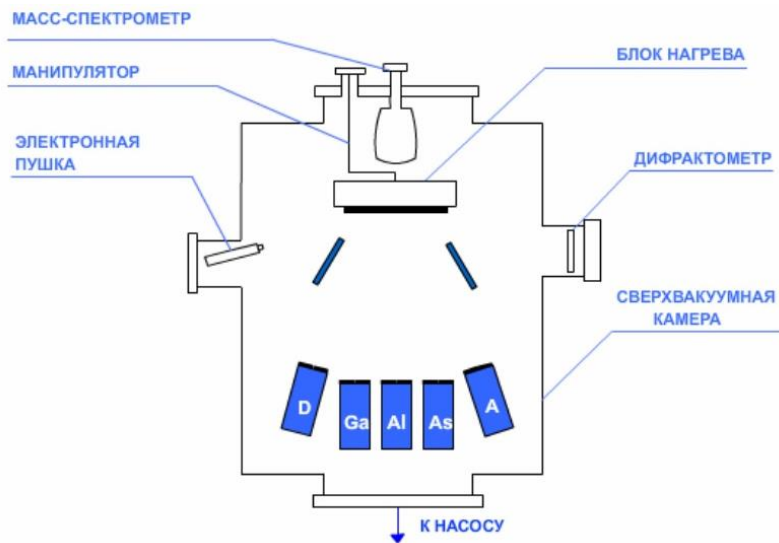
Схема установки МЛЭ для получения легированных тройных соединений:



К важным преимуществам МЛЭ относится также возможность использования ряда прецизионных методов контроля за процессом *in situ* во время роста слоя. Такие методы, как масс-спектрометрия атмосферы в реакторе, контроль за скоростью роста и составом растущего слоя возможны только в условиях высокого вакуума.

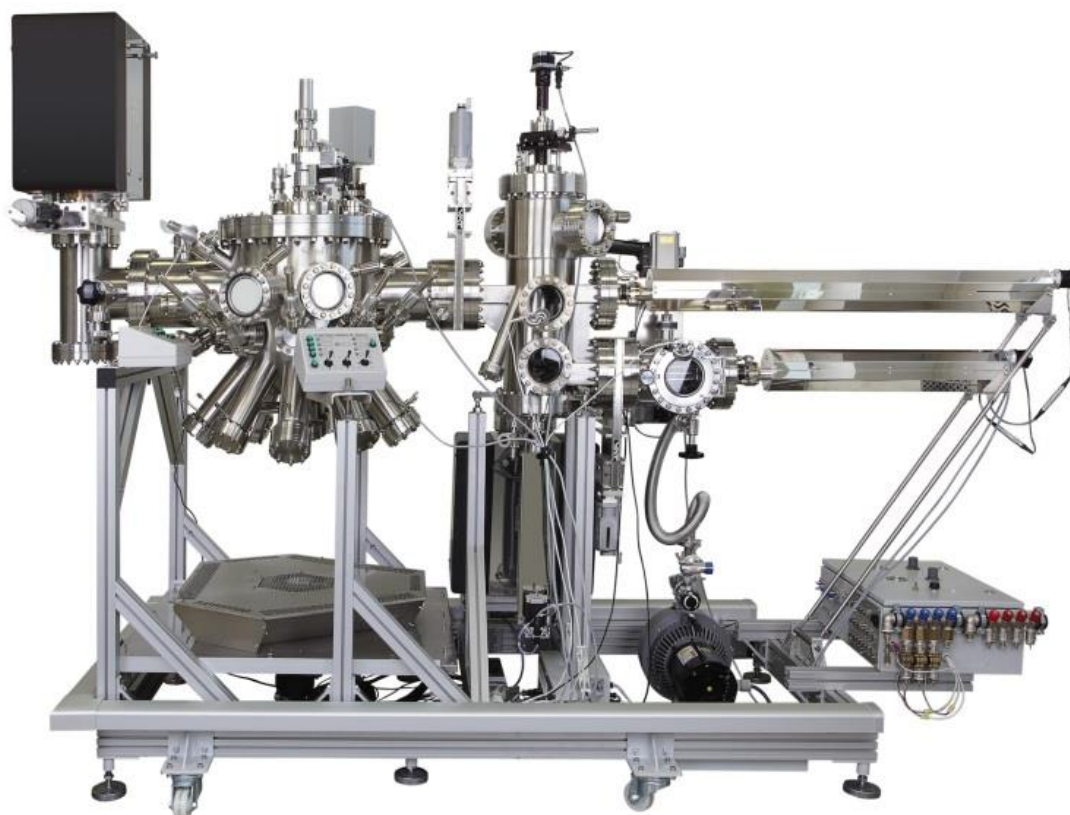
В промышленных установках, как правило, используется минимум методик.

Схема установки МЛЭ с онлайн контролем растущей структуры:



Задачи, которые решает МЛЭ

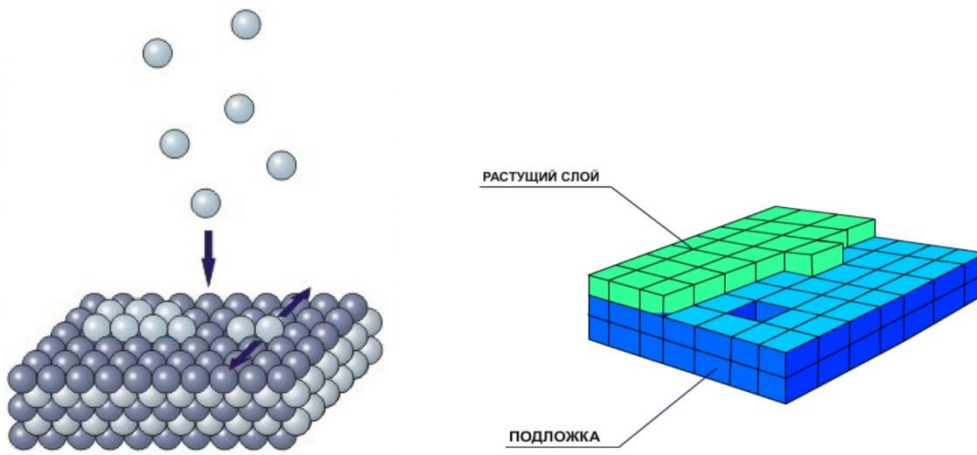
- 1) получение монокристаллов высокой чистоты (за счет роста в сверхвысоком вакууме и высокой чистоты потоков веществ);
- 2) выращивание сверхтонких структур с резкими изменениями состава на границах (это позволяет сравнительно низкая диффузия веществ в процессе МЛЭ, обусловленная относительно низкими температурами роста);
- 3) получение гладких бездефектных поверхностей (за счет послойного роста);
- 4) получение сверхтонких слоев с контролируемой толщиной (за счет точности управления потоками и относительно малых скоростей роста структуры);
- 5) создание структур со сложными профилями состава (многолучевая МЛЭ);
- 6) создание структур с заданными внутренними напряжениями растяжения или сжатия, которые в частности модифицируют зонную диаграмму вещества (за счёт наращивания слоёв с разными постоянными решётки).



Механизмы роста плёнок в МЛЭ

Как только атомы примеси оказываются на поверхности подложки, они движутся в результате диффузии, пока не достигнут термодинамически выгодного расположения на подложке.

Подогрев подложки способствует быстрой миграции атомов по поверхности, в результате чего они занимают строго определенные положения - происходит эпитаксиальный рост кристаллической пленки.



Индивидуальные атомные процессы, сопровождающие эпитаксиальный рост:

- **адсорбция** составляющих атомов или молекул на поверхности подложки;
- поверхностная **миграция** атомов и диссоциация адсорбированных молекул;
- **присоединение** атомов к подложке или к выращенным ранее эпитаксиальным слоям;
- термическая **десорбция** с поверхности кристалла атомов, не успевших встроиться в кристаллическую решетку.

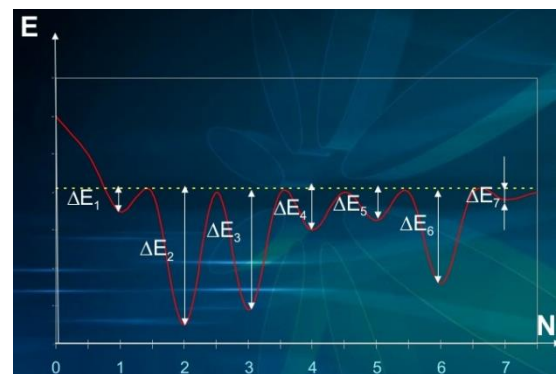
E – Энергия связи с подложкой, N – номер атома:

1,4,5 - атом на атомно-гладком участке поверхности

2,3 – атом на месте вакансии в поверхностном слое

5 6 7 6 – атом у излома ступени роста

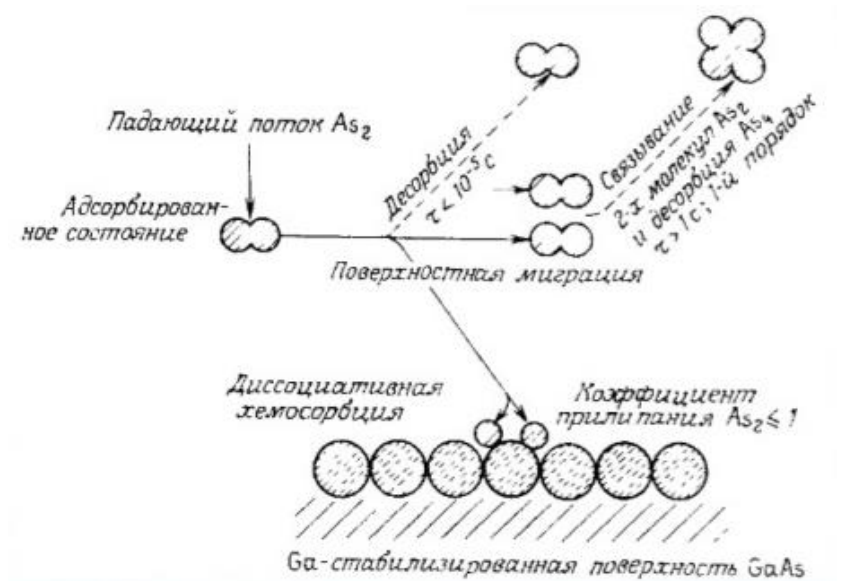
7 – десорбированный атом



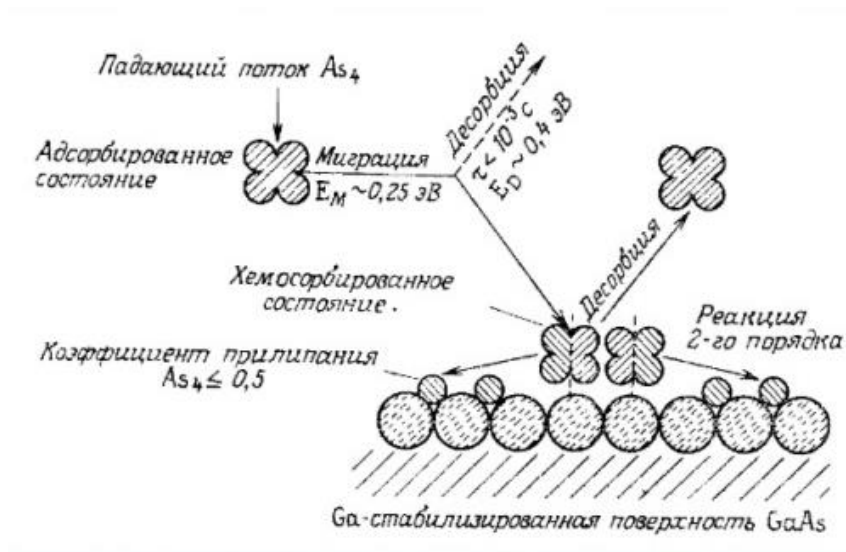
В зависимости от энергии связи (E) с подложкой и её температуры (T) дефекты (вакансии и атомы замещения) могут либо мигрировать по поверхности, либо переходить в объем.

Например, эпитаксия кристаллических слоёв GaAs осуществляется из молекулярных потоков Ga и As₂ или Ga и As₄.

1) Модель роста из пучков Ga и As₂



2) Модель роста из пучков Ga и As₄



При определённых условиях (определённом давлении и температуре) обеспечивается стехиометрия растущей пленки, то есть один атом As взаимодействует с атомом одним атомом Ga.

При росте из пучков Ga и As₄ при $T > 600\text{K}$ дополнительно возникает десорбция As₂ с поверхности GaAs ($2\text{As}_{\text{с}} \rightarrow \text{As}(\text{газ})$). Это приводит к появлению на поверхности свободных атомов Ga, которые могут собираться в отдельные капли.

Величина потока частиц

Если проводить испарение вещества в режиме, когда нет столкновения между частицами в пространстве диафрагмы (**эффузионное истечение** испаряющихся частиц), то интенсивность пучка J , частиц/(см²·с), на расстоянии r от источника:

$$J = 1,12 \cdot 10^{22} \frac{\pi d_{\text{д}}^2 p}{4r^2 \sqrt{MT}} \cos \theta,$$

где p – давление; M – молекулярная масса; T – температура источника тепла; θ - угол между направлением пучка и нормалью к плоскости отверстия.

Интенсивность пучка $\sim 1/r^2$. Другими словами, испускаемые частицы распространяются в вакууме по законам геометрической оптики.

При эффузионном истечении $J=10^{12} - 10^{14}$ частиц/(см²·с).

В молекулярных пучках малой интенсивности, получаемых при эффузионном истечении через отверстие в нагревательной камере, наблюдается **равномерное распределение кластеров малых размеров**.

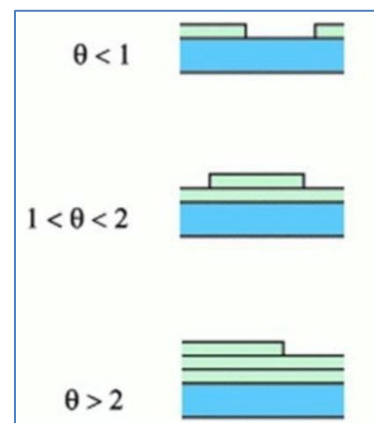
Основным достоинством метода молекулярных пучков является возможность достаточно точно регулировать интенсивность пучка и управлять скоростью подачи частиц в зону конденсации.

Механизмы эпитаксиального роста тонких плёнок:

Послойный рост

(layer-by-layer growth или Frank-van der Merve growth)

При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

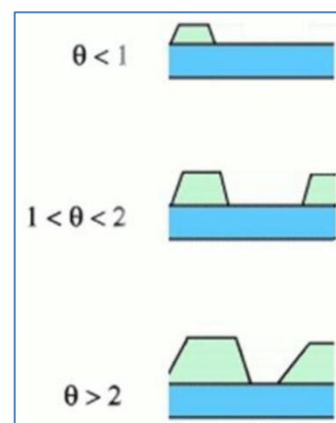


(θ – число монослоев в пленке)

Островковый рост

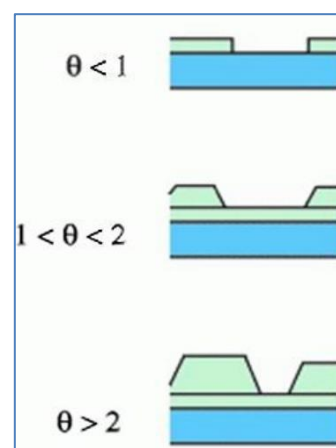
(island growth или Vollmer-Weber growth)

Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов.



Рост Странски-Крастанова (Stransky-Krastanov growth)

Является промежуточным между двумя представленными выше механизмами: при нём первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем уже происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводить различные факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.



Контроль толщины тонких плёнок

Номиналы радиоэлементов определяются и толщиной наносимых пленок. Для резистивных пленок оказался пригодным **метод свидетеля**.

Свидетель (или посредник) — вспомогательный, не входящий в структуру тонкопленочной интегральной схемы слой, расположенный на периферии и напыляемый одновременно с рабочими слоями.

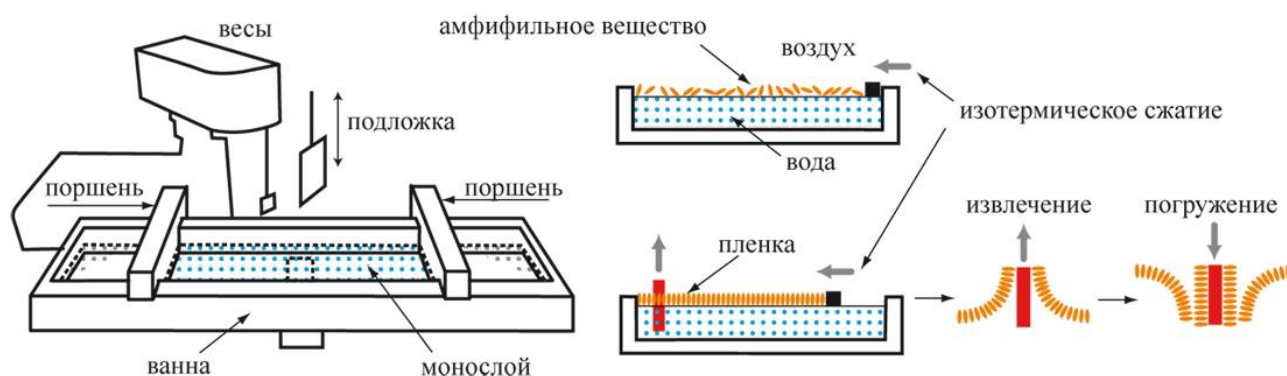
Такой слой заранее снабжают двумя внешними выводами, через которые осуществляется контроль сопротивления свидетеля в процессе напыления. Геометрические размеры свидетеля известны. Поэтому, когда сопротивление достигает необходимого значения, напыление прекращается. Одинаковость условий напыления рабочего слоя и слоя свидетеля гарантирует получение одинаковой толщины.

В другом способе кроме посредника дополнительно используется явление резонанса. **Пьезоэлектрический свидетель** — тонкая кварцевая пластина, которая через внешние выводы подсоединяется к колебательному контуру генератора. Резонансная частота кварцевой пластины однозначно связана с ее толщиной. В процессе напыления изменяется толщина пластины. Как следствие, изменяется и частота генератора. Измеряя частоту можно в нужный момент остановить процесс напыления.

12. Технология Ленгмюра - Блоджетт

Технология Ленгмюра-Блоджетт (LB) - технология получения моно- и мульти-молекулярных плёнок. Метод был разработан Ирвингом Ленгмюром и его ученицей Кэтрин Блоджетт в 1930 г. В настоящее время технология активно используется в производстве современных электронных приборов.

Основная идея метода заключается в формировании на водной поверхности мономолекулярного слоя **амфифильного** вещества и последующем его переносе на твёрдую подложку. В водной фазе молекулы амфифильного вещества располагаются на поверхности раздела «воздух-вода». Для формирования поверхностного мономолекулярного слоя используют сжатие поверхностного слоя с помощью специальных поршней.



При последовательном изотермическом сжатии структура мономолекулярной пленки изменяется: она проходит через ряд двумерных состояний, условно именуемых состояниями газа, жидкого кристалла и твердого кристалла.

Перенос пленки на твердый носитель осуществляют погружением в раствор и последующим извлечением из него плоской подложки, на которой при этом происходит адсорбция поверхностной пленки. Процесс переноса мономолекулярной пленки можно повторять многократно, получая, таким образом, различные мультимолекулярные слои.

13. Самосборка

Самосборка - спонтанное агрегирование молекулярных групп. Такие процессы широко распространены в биологических системах, где, например, катализаторы, называемые ферментами, собирая аминокислоты, формируют живые ткани, образующие и поддерживающие органы тела.

Самосборка активно работает в процессе поэтапного нанесения тонких плёнок, при использовании методов, где после адсорбции атомы могут перемещаться (диффундировать) по поверхности подложки.



Кинетика самосборки пленок может быть приблизительно смоделирована первоначальным объединением двух мономеров (димеризацией) с низкой константой равновесия K_D :



(C_D - концентрация димеров, C_F - концентрация мономеров)

с последующим поэтапным добавлением следующих мономеров с гораздо большей константой равновесия K :



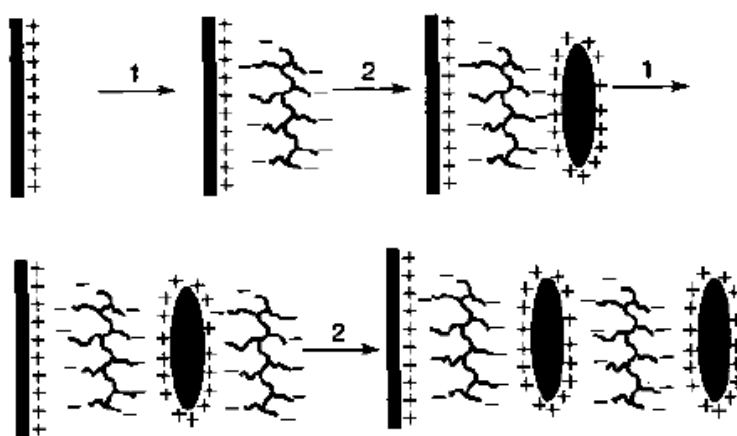
Концентрация свободных или несвязанных мономеров C_F всегда остается ниже критической концентрации $C_0 = 1 / K$, то есть $C_F < C_0$.

Константы K_D и K определяют скорость реакции. По аналогии с этой моделью кинетика самосборки часто включает этап медленного образования димера с последующими этапами быстрого роста, когда $K_D \ll K$.

Разновидность технологических самосборок - **электростатическая самосборка**.

Она основана на управлении разностью потенциалов, приложенных к материалу с наночастицами внутри.

Рассмотрим положительно заряженный субстрат, помещенный в электролит, содержащий отрицательные ионы, которые могут переносить электрический заряд. Положительно заряженный субстрат притягивает отрицательные ионы, которые могут адсорбироваться на его поверхность, образуя структуру, называемую **полионным слоем**. Этот слой промывается и высушивается, а затем помещается в другой раствор электролита, из которого на него осаждается второй, положительный слой. Процессом наслоения можно управлять изменением типов электролитов.

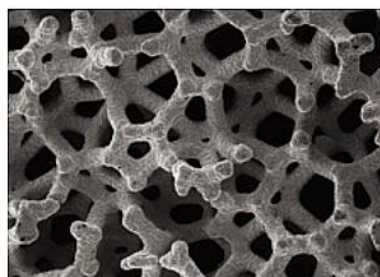


С помощью разработанных механизмов самосборки учёными изобретён наноматериал, имитирующий **костную ткань**. Для этого использовалась самосборка волокон 8 нм диаметром, имитирующих естественные волокна коллагена. К такому материалу хорошо прикрепляются естественные костные клетки, что позволяет использовать его как “клей” или “шпатлёвку” для костной ткани.



Hydrocel

chemical vapor
deposition



Implex®

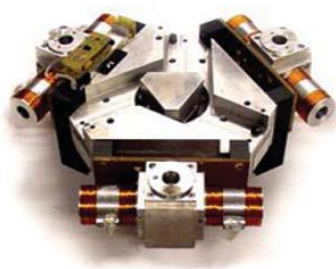
14. Микроэлектромеханические системы

Обратимся теперь ко второму пути создания наноструктур: снизу-вверх. Для его реализации чаще всего используется АСМ микроскоп, способный волочить атомы по поверхности образцов и даже переносить их с места на место. Для прецизионной работы такого устройства необходимы электромеханические системы движения переносящего атомы кантиливера.

Компания Zyvex выпускает МЭМС (микроэлектромеханические системы) из четырех скоординированных между собой наноманипуляторов с тремя степенями свободы каждый, предназначенных для захвата, измерения, позиционирования и сборки микро и наноразмерных образцов. Устройство обеспечивает как грубое позиционирование каждого манипулятора на 12 мм по всем трем осям с разрешением 100 нм, так и точное - с разрешением менее 5 нм. Манипуляторы представляют собой микропинцеты различной конфигурации, обеспечивающие микросборку, манипуляцию и анализ частиц размером до 500 нм.



Профессор Массачусетского технологического института Мартин Калпеппер собрал наноманипулятор HexFlex почти что из подручных материалов. Упрощение конструкции позволило умельцу создать самый маленький в мире наноманипулятор – диаметром менее миллиметра.



Создание наноструктур (включая тонкие плёнки) таким методом требует прецизионной юстировки (настройки) устройства и большого терпения, потому что процесс поатомной сборки весьма долог.

Басня:

Однажды он поймал жука. Жук смешно ползал.

Он оторвал ему лапку и жук заползал ещё смешнее.

Тогда он оторвал жуку все лапки, но жук не стал ползать совсем, а только лежал усталый.

- Ты очень скучный! – сказал он тогда жуку.

- Это не так, - ответил жук, - Просто у меня не осталось ног.

- Причину всегда можно найти! Оглянись, мир полон любви!

- Это да, - согласился жук.