

Класифікація методів структурних наносісів

Існує декілька варіантів класифікації. Один - досить широкий і відповідає на два питання:

- "знизу - вгору" (bottom-up) - синтетичні системи з сполученіх між собою подраз (атомів, іонів, молекул ...) ^{з розривами} ^{При цьому може} відбуватися наноскладання (поступове складання атомів) або проміжні процеси: синтез - конденсація з газової фази, при якому відсутність підразів побудовані зі сподібної випаровування (термо, електричне, випалювання, лазерне, в електричний дужі), формування в результаті утворення енергетичних частинок при піонерджесації, ~~з розривами~~ ^{з обмеженнями в результаті зовнішніх факторів} ^{з обмеженнями в результаті зовнішніх факторів} виникнення наночастинок в матриці, іонна кристалізація. Нерідко подібні процеси відбуваються в нанореакторах (наногорівно-обмежених системах, напр. кілерах (газоплава в розумінні), норах) - розкип наночастинки не перевищує нанореактор
- "згори - вниз" (top-down) - зданичеві розкипів та висаджок обробки (з розривами) . диспергування (механічне, ударне, вибрально, деструктивне, електричні індуціції), сублімація, лазерна обробка, літографія, виделення з дрібнозернистих систем висаджок хім. реакції ~~та з аподовою розкипленням~~, запарювання матриці з розкипленою речовиною ...

Може бути класифікація на основі природи основного процесу, в результаті якого відбувається створ. наносісів

- механічні (диспергування, вибрально, різноманітні види інтенсивна пластична деформація, кавітаційні методи, ударна хвиля, вібраційні методи (реконструкція випливів))
- фізичні (фізичні процеси: випаровування, конденсація, сублімація, загарювання, кристалізація з розкипів та розплавів, газовий розклад)
- хімічні (хімічна реакція: електрохім., відновлення, термічний розклад, хімічний синтез...)

- біомікрії (біохімічні процеси в біомінеральних тілах)
- хемобіомікрії (наслідок фізико-хімічної, належності субстанцій мінералів в середовищі активних явищ.)
 - це варіант - агрегатний стан середовища, де зароджується наночастиця
- *) яз (катогре розчинення, механічне подрібнення, вакуумна десубсидізація, молекулярні процеси, видиховий центр, електровідбив (=> наночастиця))
- *) пісчана (ч3 диспергування, осадження з розчину та розчинування з розчину метод, електрохімічне осадження, центр в нанореакторах, РНК-синтез, електровідбив (=> наночастиця))
- *) глиняне (пластична деформація, іонна імплантация, літотерапія, селективне проколювання, кристалізація)
- *) шлакова (шлакомінеральний центр)
- *) накрийка середовище (нано-та низькотемпературний центр)
 - створена наноструктура
 - квантові точки 0D
 - кв. дроти 1D
 - півки (накрийка) 2D

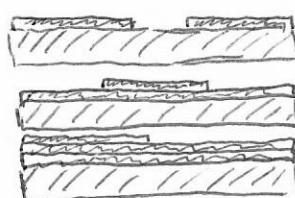
Методи створення наївок (2D - написаним)

Епітаксія - спрійнівання наростування кристалічних шарів на монокристалічну підкладку. Буває зовнішнім та інтер'єрним.

Епітаксія визначається чи можна синтезувати кристалічних шарів, найкраще реалізується при однакових (або близьких) матеріалах (наприклад та стр. типу Si), але можна отримати й у інших чинках. Середовищем, через яке переноситься матеріал, що росте, може бути вакуум, газ, рідини - гелій, фтор.

Епітаксія має згадані саморозкизливі, потикані зупинки росту окремих острівків, які зростають в основні механізми:

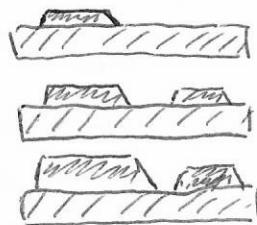
- Франка-Ван-дер-Мерве. - ріст частинкою шару не починяється, поки не заживе спрійнівання монокристалічного



столи чиїми сильнішими зв'язками з підкладкою є їхні вільної енергії (зменшує підкладку).

Строго або-вимірюється вирощуванням. Аморфовані стоки ділують до створення складок (природна чистота, побудована з ділянками чистих-чіючих надій), потім відроджуються до здатнів на них складок (викликані власніми тенденціями функціонування).

- Вольмера-Ведера - острівкове зростання:

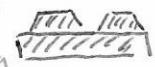


Три-вимірні осірівки зростають і поступово об'єднуються на поверхні підкладки, розростаючись чівороюючи складки чиївких матеріалів, що складаються, не зменшуючи чиївки (атоми сильніше взаємодіють між собою, або велика різниця параметрів матеріалів).

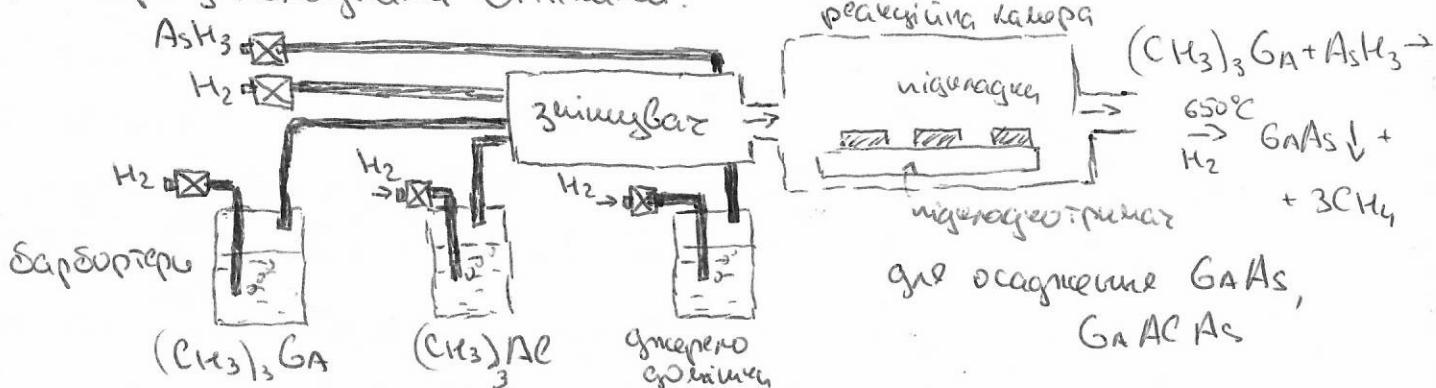
- Странского-Красинського - це чівороюче або-вимірюється

шару із відбудовується зростання 3D острівків. Чиївка реалізації - зростання відмінніх зраток, матеріал зменшує підкладку. Ін. насадок - в негативному шарі здатні напружити підкладку, що створює додаткові чиївки поверхневої, то підкладки підкладки зростання чиївки і релаксації власніх виникнення дислокаций. Якщо ж павіан - то чівороюче острівки.

Саме такий механізм використовується для отримання масивів чистоти та таок (погодів чистоти матеріалів) ^{настінка} ^{стіни} ^{може бути така}



Хімічне осадження з газової фази (CVD) кристалізація відбувається при пропусканні газової суміші реагентів з газами носіем над нагрітою підкладкою в реакторі з хромієвої стінкою.



Реагенти: або пари металічні, які кристалізуються, або газомісільні сполуки, які в процесі хім. реакції дозволяють отримати необхідні матеріали. Найчастіше такі сполуки:

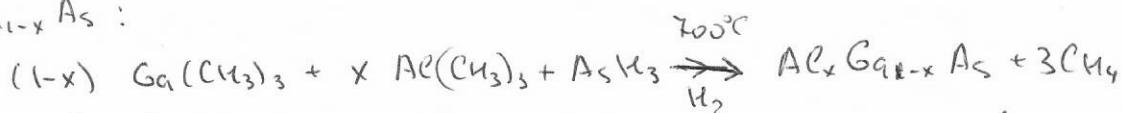
a) хлориди - зокрема для кремнію b) водневі сполуки (зігріти)

} c) метал-органичні (сполуки, які містять зв'язки метал-углевод; метал-кислото-углевод; на практиці активні металів з CH₃ або C₂H₅)

Активатори дієтичні найчастіше єк сплави, донорні - зігріти, але в залежності від конкретної елементу є їх сполучка підпорядкована.

Газ носій - найчастіше водень, але можуть бути і інші.

для Al_x Ga_{1-x} As :



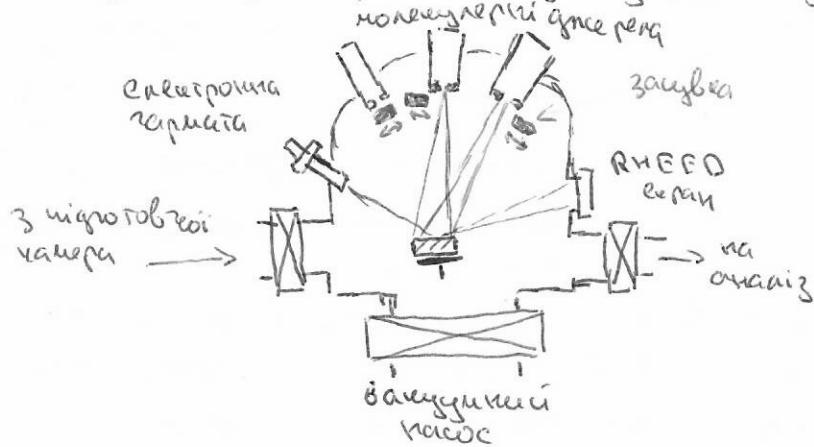
ЦОТО СЕДАЧІНІКИ ВИЗНАЧАЮТЬСЯ ВІДНОШЕННЯМ париціальних тисків. нітроліз - газомісільні сполуки розпадаються на компоненти на поверхні поверхні з утворенням твердого осаду (від термічного розкладу нітроліз відрізняється більшостістю та розгалуженістю)

Варіанти:

CVD при зменшенні тиску: активність дифузії в процесі на поверхні підкладки \Rightarrow більш рівномірні піввіди, підвищується точність керування складом піввіді (або його градієнтом) за рахунок вільності міжмікрогранул.

CVD, стимульоване газорозподільною маскою \Rightarrow піввіді в кількох, додаткових етапах для дисперсії молекул газів, які реагують, поки не досягнуть температурі

Молекуларно-інжинірингова енігетика (molecular-beam epitaxy, MBE) шары формуються внаслідок вдаємості діїнівських молекуллярних потоків з нагірною підготовкою в умовах високої вакууму ($\sim 10^{-7}$ Па)



Інжиніринговий метод
випаровування матеріалу
всередині замкнутого

потоки з дуже малою
вихідною отвором -
найчастіше фреїни

Конденсація (ерупція)

Інтенсивність потоку
може залежати від температури,

а також може різко зменшуватися завдяки використанню ініціюючих
засувок (останнє дозволяє мінімізувати рівень незавдання
частотно на підготовчих відстанях). Високі викиди до частоти

випаровуваних матеріалів — 99,99999 %.

Завдяки вакууму — рух по прямій (довжина вільного пробігу $> 10\text{ м}$)

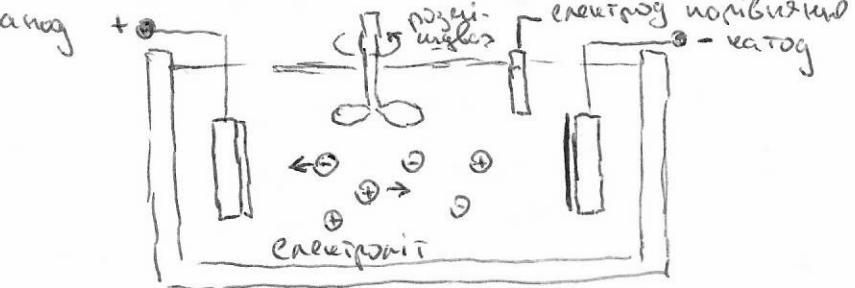
Для методу характерна чистота (інші властивості) оперативного
контролю. На рис. — це дифракційні відбитки високочастотних
електронів (RHEED). Але може бути Окс-емісійські,
роторесонансні спектроскопічні, віоресонансні ядерні мас-спектрометричні,
спінометрії (тобто всі методи)

МПЕ — один з найпопулярніших методів і узагальнює

- 1) шари високої чистоти, до рівня вакууму при високій чистоті потоків
- 2) складомаркові системи з різними гратами — кількість Т-го росту,
а теж налаштування дифузії
- 3) високі якості для товщина та концентрації
- 4) насичені шари завдяки конформності потоків та кількості
живленості росту (це сане по собі недолік)
- 5) створення структур зі складними профілями

Осадження

Електрохімічне осадження методом Таура



- нанесення матеріалів

на токопровідну ніжелажну
базову покривальну структуру
через ріgue середовище, що
містить ~~електроліт~~ елементи осаджувого
матеріалу.

Ніжелаж - катод, анонда може бути використаний (зоса чи вакуум матеріалу)
і невідповідним (пластик, гумів, матеріал в розчині). Електроліт можливий
для контролю потенціїалу катоду під час осадження. В ідеалі

$$\text{густота наїву} \quad d = \frac{A_2}{A_1} \int J(t) dt$$

Діаметр матеріалів, осаджувоть
і Si, Ge (чи будь-які і-ри),

не FS
+ зерниста структура
+ зернистий діапазон
 $F = e \cdot N_A$ мк/моль

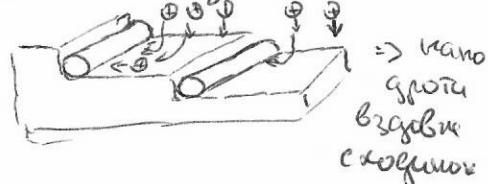
A₂ - аточна маса
не - засвоєні електронів
в атомах кислі
біжувальник

A₁B₂ (тут стагі 1) осадження матеріалу; 2) чи то окислення; 3) залишено високо або
ніжелаж (Si, Se, Te)

Можна від функціональної періодичності розподілу нано-структур, чи то агрегатів,
капіторубок завдання з селективного осадження при винесенні:

- амізотропії властивостей та недіагностичності т.д. для створення на
поверхні ніжелажу

- тут диференціїв керувімних (нарваний Si, оксид
алюмінію тощо), як при



зародковий мат
ніжелажу

отверів

розподілько з зародковий
мат



Хімічне осадження

[розчин пресурсорів]

недіагностичні,
вітриничні

метод достатньо
простий та дешевий

[нанесення покривле]

a) spin-coating на
ніжелажу, що
обертається

b) dip-coating віброз-
бани з розчину
(розчини по повірхні
за рахунок агрегації)

c) spray-coating
аерозоль

[нанесення наїву]

авторифна
наївка

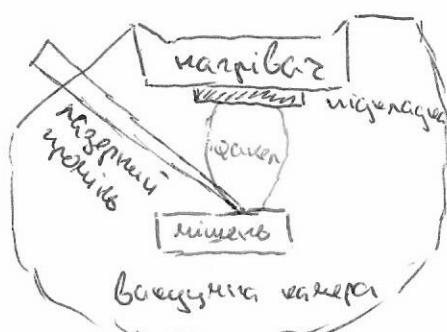
Температурне
зберігання

криогенічна
наївка

експортативне
нанесення

Інші методи захисне осадження.

При цієї захисні чудорівності наїву
діє з підлоги - утворення великих
матеріалів у захисній фазі, які покривають
наївку = > винесеністовбутої
тако-противно розрізняють частини



(электролите). Особый интерес именно к этому технологическому методу связан с предоставляемой им возможностью формировать структуры с естественным напоструктурированием, что неосуществимо при использовании других методов оксидирования.

Технологическая установка для анодирования имеет те же основные элементы, что и рассмотренная в предыдущем разделе электролитическая ячейка для электрохимического осаждения материалов (см. рис. 2.6) — анод, катод и электрод сравнения, помещенные в жидкий электролит. Принципиальное отличие состоит лишь в том, что технологически полезные процессы в данном случае происходят на аноде.

При погружении рабочих электродов — анода и катода, в электролит у их поверхности устанавливается динамическое равновесие, при котором состав фаз, образующихся на электродах, остается неизменным. В этих условиях на каждом из них устанавливается определенный равновесный электрический потенциал, величина которого зависит от свойств материала электрода и состава электролита²⁴. При приложении к рабочим электродам напряжения в цепи анод—электролит—катод начинает протекать ток, который изменяет потенциалы этих электролов. Данное явление называется поляризацией электролов и характеризуется потенциалом поляризованного электрода. Разность между потенциалом поляризованного электрода и его равновесным потенциалом называется перенапряжением.

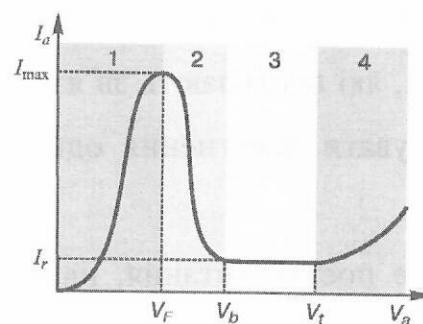
Для описания процесса анодирования обычно используют метод *потенциодинамической поляризации анода* (*potential dynamics anode polarization*)²⁵, при котором регистрируется зависимость анодного тока I_a от потенциала поляризованного анода V_a . Ее записывают с учетом электрода сравнения при скорости увеличения напряжения на аноде, достаточно малой в сравнении со скоростью установления равновесия в протекающих на нем процессах. Общий вид типичной анодной поляризационной кривой изображен на рис. 2.9.

Участок I поляризационной кривой отражает активное состояние анода. С ростом перенапряжения на аноде ток экспоненциально возрастает, при этом происходит растворение материала анода, которое поддерживается ионизацией атомов анода. Далее, по мере

²⁴ Равновесный потенциал — это потенциал, возникающий на электроде, погруженном в раствор электролита, вследствие установления динамического фазового равновесия на границе электрод/электролит.

²⁵ Подробно данный метод рассматривается в учебном пособии В. А. Батенкова, Электрохимия полупроводников, изд. 2-е, доп. (Изд-во Алтайского университета, Барнаул, 2002).

Рис. 2.9. Типичная анодная поляризационная кривая



увеличения перенапряжения на поверхности анода, формируется и утолщается пленка из продуктов реакций, которые не успевают растворяться и переходить в объем электролита. Пик поляризационной кривой соответствует максимальной скорости окисления анода, сбалансированной скоростью растворения продуктов окисления. Максимальному току соответствует так называемый Флайде-потенциал (V_F), по превышении которого скорость анодного окисления становится больше скорости растворения продуктов реакции.

Участок 2 соответствует переходу анода из активного состояния в пассивное. Растущая на нем оксидная пленка все больше препятствует проникновению ионов электролита в анод, что приводит к уменьшению анодного тока, несмотря на возрастание прилагаемого напряжения.

Участок 3 характеризует пассивное состояние анода, при котором скорость окисления анода, значительно упавшая из-за образования на аноде слабопроводящей электрический ток оксидной пленки, снова становится равной скорости ее растворения. Последняя не зависит от падения потенциала на границе анод/электролит, а является функцией концентрации в электролите частиц, способствующих растворению продуктов окисления анода, скорости их подвода к поверхности анода и скорости отвода от нее продуктов растворения. Она определяет остаточный ток I_r , называемый также коррозионным током. Пассивное состояние анода сохраняется в диапазоне перенапряжений от V_t до V_b . Участок 4 демонстрирует возрастание анодного тока, связанное с так называемой транспассивацией анода. Рост тока на этом участке связан со следующими возможными процессами:

- увеличение степени ионизации атомов анода и образование ими легко растворимых соединений;

- электрический пробой образовавшейся оксидной пленки и ускоренное анодное окисление в местах пробоя;
- возрастание электронной проводимости пленки.

Одним из основных параметров процесса анодирования является скорость роста анодной оксидной пленки. Она зависит как от свойств материала анода и состава электролита, так и от электрического режима анодной обработки, характеризуемого анодным током и анодным напряжением.

Анодирование можно проводить, поддерживая постоянным анодный ток — это *гальваностатический режим* (*galvanostatic mode*), или напряжение на аноде — *потенциостатический режим* (*controlled potential mode*), а также комбинируя эти два режима. В любом случае, если скорость растворения образующейся оксидной пленки мала, то ее толщина согласно закону Фаралея пропорциональна количеству прошедшего через анод электричества.

Для гальваностатического анодирования плотность тока обычно задают по значению в середине второго участка анодной поляризационной кривой (см. рис. 2.9), экспериментально полученной для данной системы электролит–электролит. Обычно она составляет $0,3\text{--}3 \text{ mA/cm}^2$ и поддерживается постоянной с помощью внешних элементов питающей анод электрической цепи. Скорость роста анодной пленки линейно зависит от плотности анодного тока. Толщина же пленки пропорциональна продолжительности анодирования — рис. 2.10. С ростом толщины пленки поддержание постоянным анодного тока требует соответствующего повышения питающего напряжения. На постоянном токе эта возможность ограничивается потенциалом начала транспассивации (V_i , на рис. 2.9), при превышении которого происходит электрический пробой расшупцей оксидной пленки и другие необратимые изменения ее свойств, вследствие воздействия на нее сильного электрического поля.

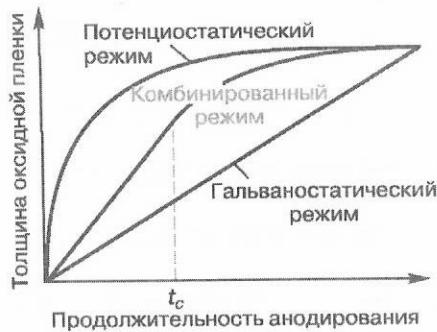


Рис. 2.10. Зависимость толщины анодной оксидной пленки от продолжительности анодирования в разных режимах: гальваностатическом, потенциостатическом и комбинированном (гальваностатический до t_c и далее потенциостатический)

Напряжение для потенциостатического анодирования — напряжение формовки — выбирают на 15–30% меньше напряжения начала транспассивации V_t (см. рис. 2.9). В начальный момент подачи на анод напряжения анодный ток максимальен и ограничивается лишь сопротивлением внешних элементов питающей цепи. Он экспоненциально уменьшается по мере увеличения времени анодирования и стабилизируется на уровне остаточного тока (I_s , на рис. 2.9). Аналогично изменяется и скорость роста оксидной анодной пленки.

Анодирование в комбинированном режиме обычно начинают с гальваниостатических условий, повышая анодное напряжение до величины на 15–30% меньше напряжения пробоя пленки. Затем это напряжение поддерживают постоянным, переходя, таким образом, к потенциостатическому анодированию — до тех пор, пока анодный ток не уменьшится до остаточного тока. Такой режим позволяет получать пленки более совершенной структуры и с улучшенными диэлектрическими свойствами.

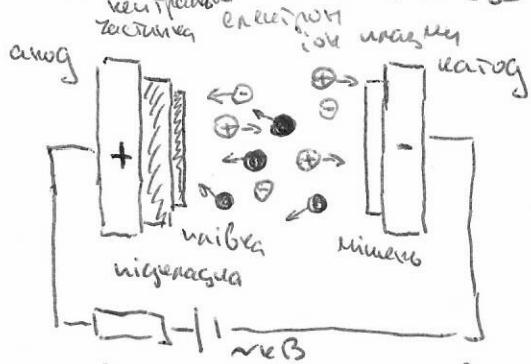
Наряду с электрическим режимом анодирования, важным фактором, определяющим и кинетику роста анодной оксидной пленки, и ее свойства, является состав электролита. Выделяют две основные группы электролитов оксидирования. В первую группу входят слабые электролиты, такие как растворы борной и разбавленной лимонной кислот, бикарбонатов, нитратов и фосфатов. В них образуются плотные оксидные пленки так называемого барьерного типа. Толщина этих пленок, как правило, не превышает 500 нм. Ко второй группе относят электролиты, слабо растворяющие оксид. Их готовят на основе серной, фосфорной, хромовой, щавелевой, сульфосалициловой и других сильных кислот, а также из сульфатов и концентрированных растворов лимонной и винной кислот. Формируемые в этих электролитах оксидные пленки имеют двухслойную структуру. Тонкий, прилегающий к материалу анода слой образован плотным оксидом барьерного типа, а наружный более толстый слой имеет пористую или трубчатую структуру. Его толщина может достигать сотен микрометров.

Формирование анодных оксидных пленок имеет свои специфические особенности для металлов и для полупроводников.

Электрохимическое окисление металлов происходит за счет дрейфа ионов металла и кислорода через растущий оксидный слой к внутренней и внешней границам оксида и образования оксидов на этих границах. Детальное количественное описание этих процессов осложняется наличием границ металл/оксид и оксид/электролит, гетерогенным строением оксидной пленки, а также возможностью

Метод універсальний щодо синтезу пілівок (визначається складом пілівки), не потребує надзвичайної вакуумності. Конденсація пілівок досягає зашвидшіх синтетичних розігрівів пісковиків. Може бути розширені пілівки іонів - іонно-промислові осадження.

Розмілювання осадження



- у вакуумі $10^{-1} \text{--} 10^{-3}$ мбар $\rightarrow 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
 $(10 \div 0,1) \text{ Pa}$
 пілівка розчиняється додатковими іонами
 пілівки. Розріз в пілівці підтримується
 завдання іонізації атомів азоту, які
 розширяються. За збільшеннях
 ступеня іонізації пілівки $\sim 1\%$ \Rightarrow може
 збільшити розмір пілівки \Rightarrow використовують електрохімічне розширення:

В зал. пілівки можуть розширити по спіралі \Rightarrow збільшується ємність
 іонізації атомів нітрату в катоді. \rightarrow є/р підвищувати склад пілівки Н, Н.
 Це дозволяє 1) зменшити T -ру підтримки до $100 \div 250^\circ\text{C}$ 2) збільшити
 осадження до 1-2 см/хв 3) розширявати не лише ~~пілівку~~, але й H_2O_2 .

Інший варіант для непропускних пілівок - ВЧ поля, які зашвидше
 підвищують зростання на поверхні. Але згущений струм \Rightarrow виникнення
 з поверхні при прискоренні збор. потенціалу.

Оксидування - створення оксидної пілівки.

Електрохімічне ~~анодування~~ - пілівка (н/п) як анод у електроліті, які
 містить кисень. Суспензія скочає до електрохім. осадження,
 пілівки проникає відбудуваніся на аноді.



захиснотягнений резин - постійний
 антикорозійний струм. зі зростанням товщини
 пілівки зростає. здільнування

потенціяла підтримки - постійна напруга
 на аноді

- хемінавання - потенціальне з захисним (здільний струм) для
 корів'я (не Fig), потім потенціал. - дозволяє отримувати більш
 сухі пілівки з покращеними фізичні рисунами властивостями
 - ⊕ просто, економічно, чиста т-ра (період зростання), деталі т. фарби, рівно -
 міцність пілівки на великих швидкостях
 - ⊖ токсичність електролітів, корозія та обкладання

(n6)

republic

king

monarchy