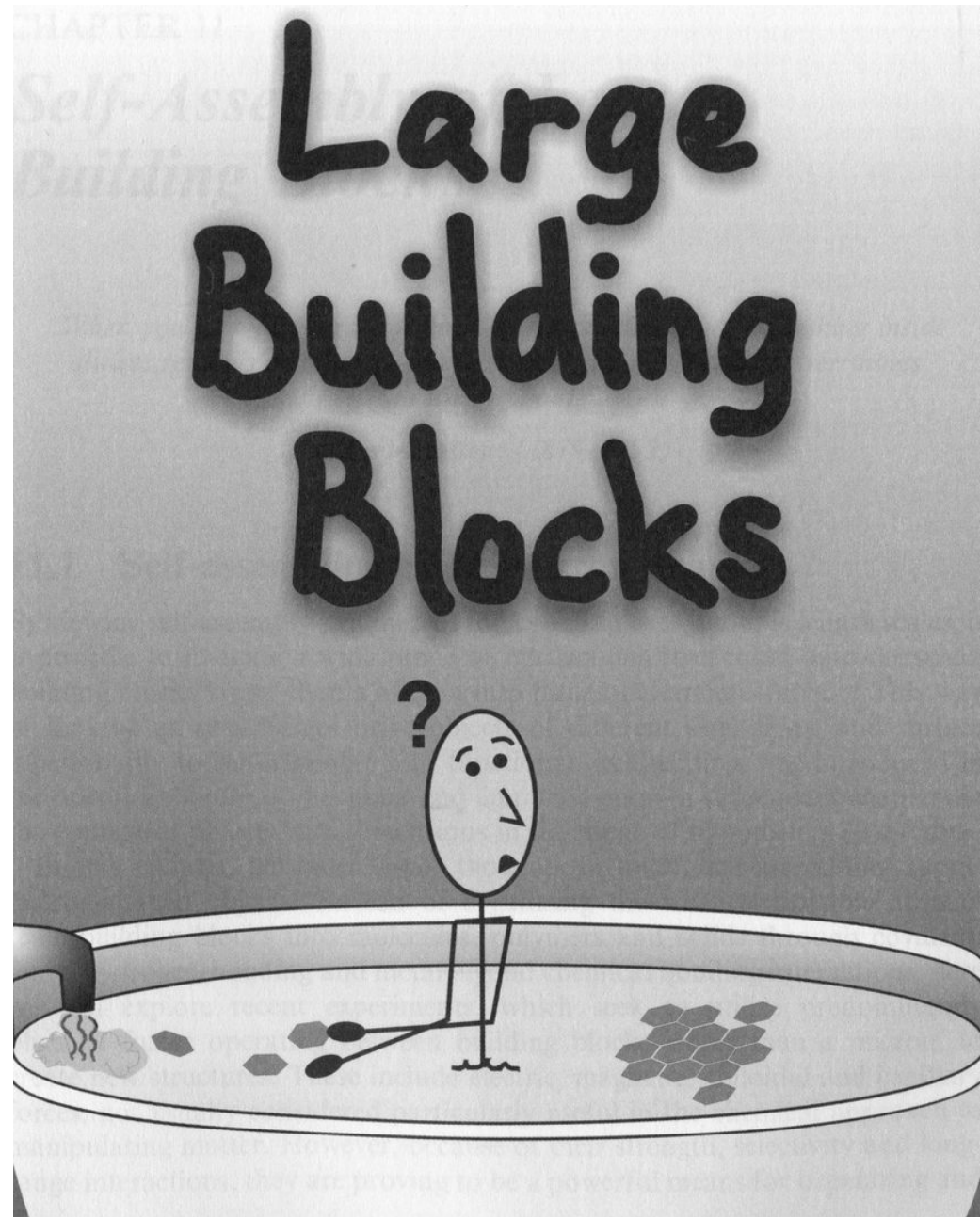


# Жидкостная самосборка и графоэпитаксия

- капиллярные «силы»
- жидкостная самосборка
- графоэпитаксия
- графотекстурирование ВТСП



# Мотивация

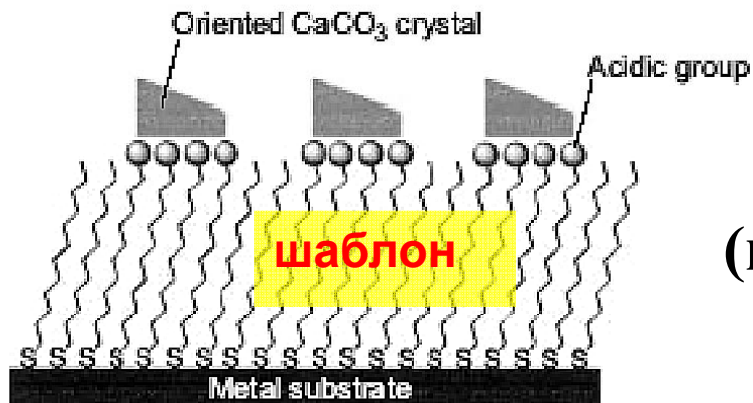
- миниатюризация, микроэлектроника
- гетероструктуры, туннелирование, новые свойства
- упорядоченные нано/микроструктуры
- эпитаксиальная стабилизация, изменение свойств фаз за счет эффектов взаимодействия с подложкой
- искусственные дефекты

## *Пленка как композит*

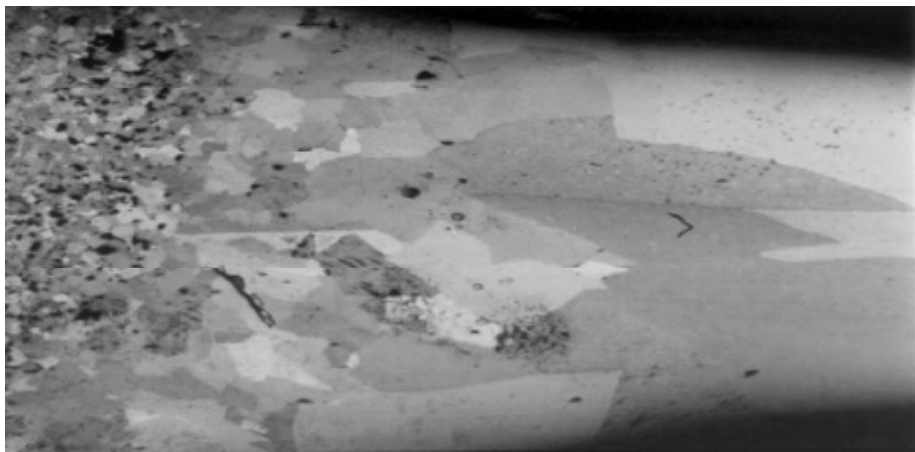
### Взаимодействия:

- химическое и диффузионное (обмен веществом)
- механическое (адгезия, изменение поверхностной энергии, межфазная граница)
- физическое («эффекты близости», фазовые переходы, КТР, анизотропное изменение объема элементарной ячейки)

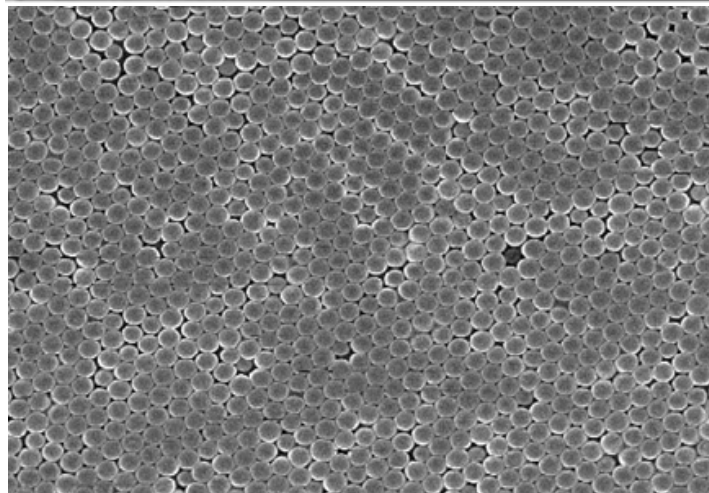




**Осаждение-фиксация (1)**  
 (подложка или затравка - «шаблон»)  
 (пленки: эпитаксия, 5А-1 мкм)

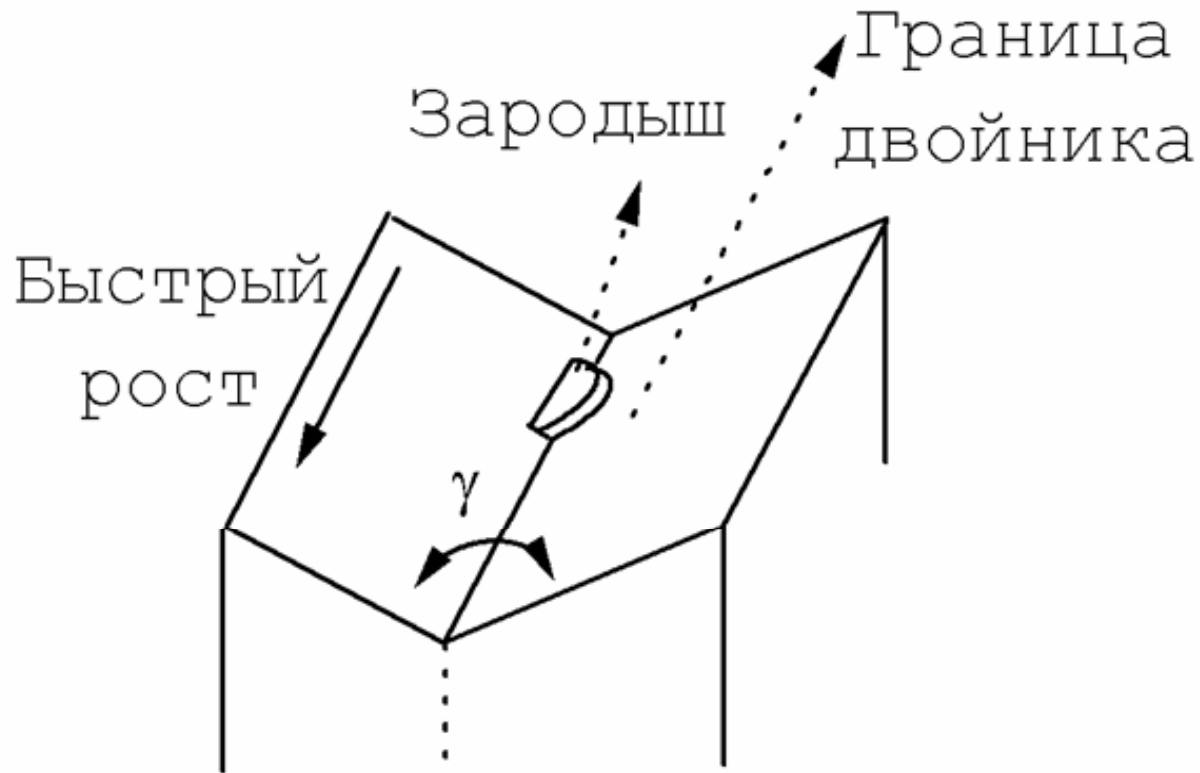


**Анизотропия среды (2)**  
 (поле - «шаблон»)  
 (кристаллы, керамика: градиент, 1 мм – 10 см)



**Осаждение-миграция-подстройка (3)**  
 (взаимодействия - «шаблон»)  
 (покрытия: «самосборка»,  
 1 мкм – 1 мм)

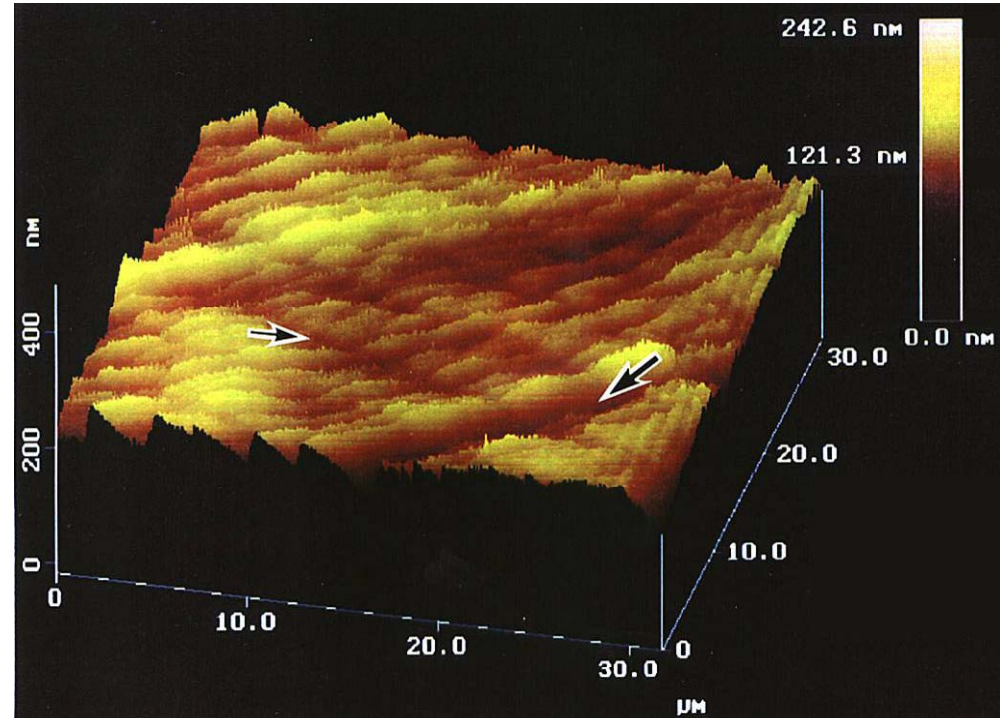
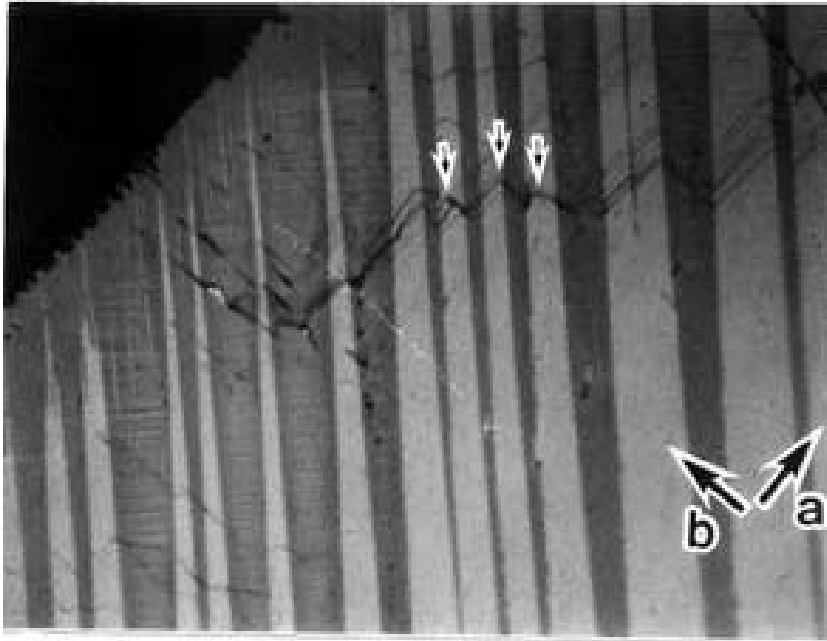
# Механизм роста (двугранный угол)



**Ренуклеация** на дефектах типа двойниковой плоскости («двугранного угла») Двумерное зародышеобразование или более интенсивное движение фронта кристаллизации наблюдается из-за снижения энергии активации процесса в районе протяженного дефекта

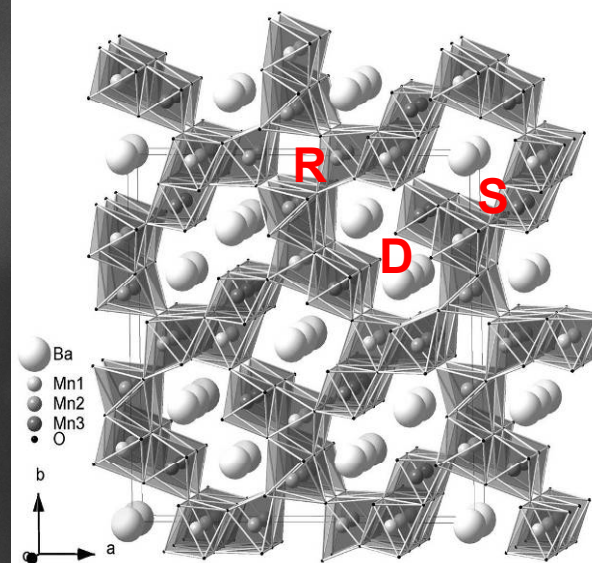
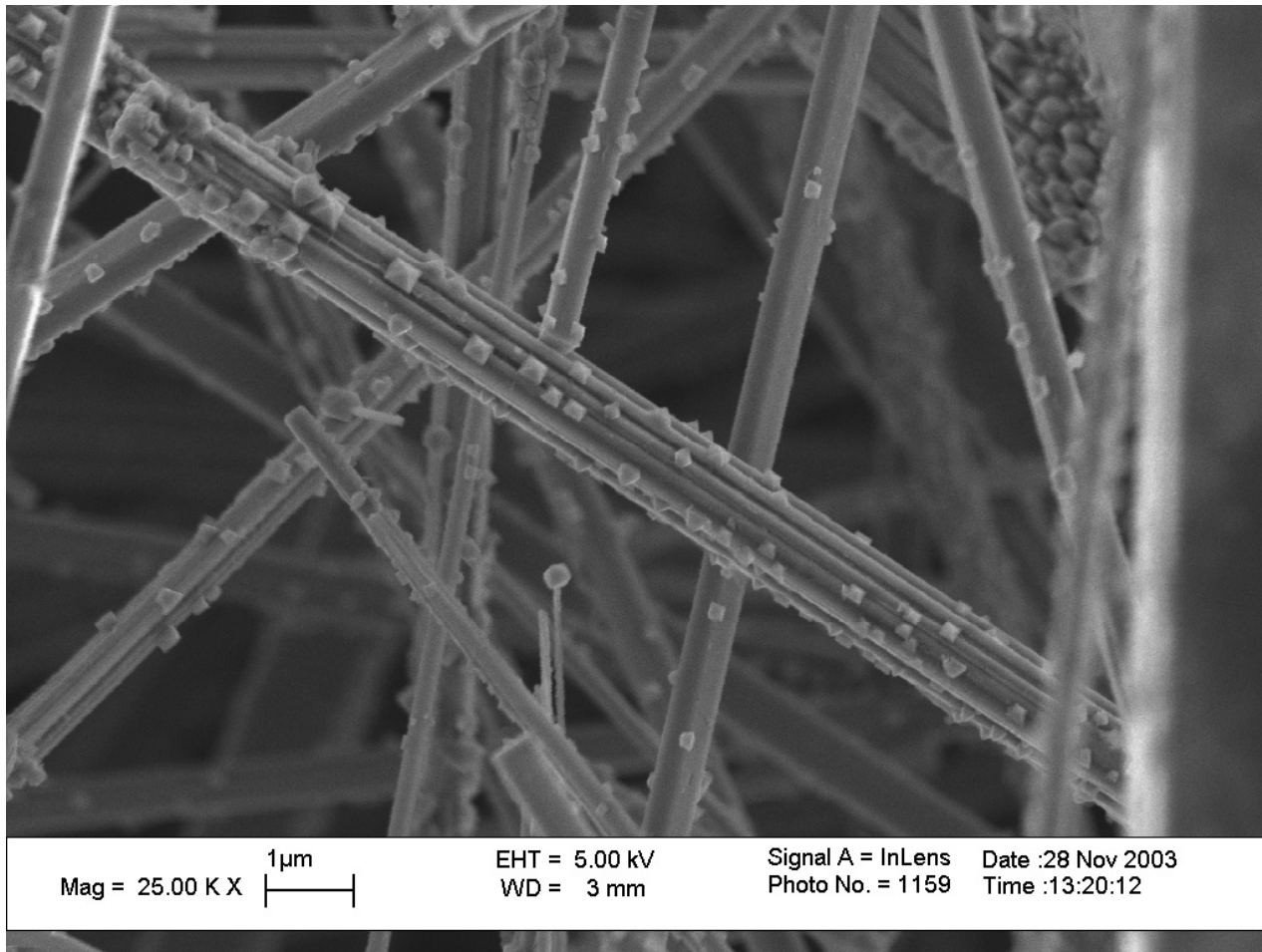
Редко встречающийся механизм. Ренуклеация не может происходить в системах, где невозможно двойникование, ренуклеация иногда наблюдается при определенном типе взаимодействия близко расположенных взаимодействующих дислокаций

# TPRE

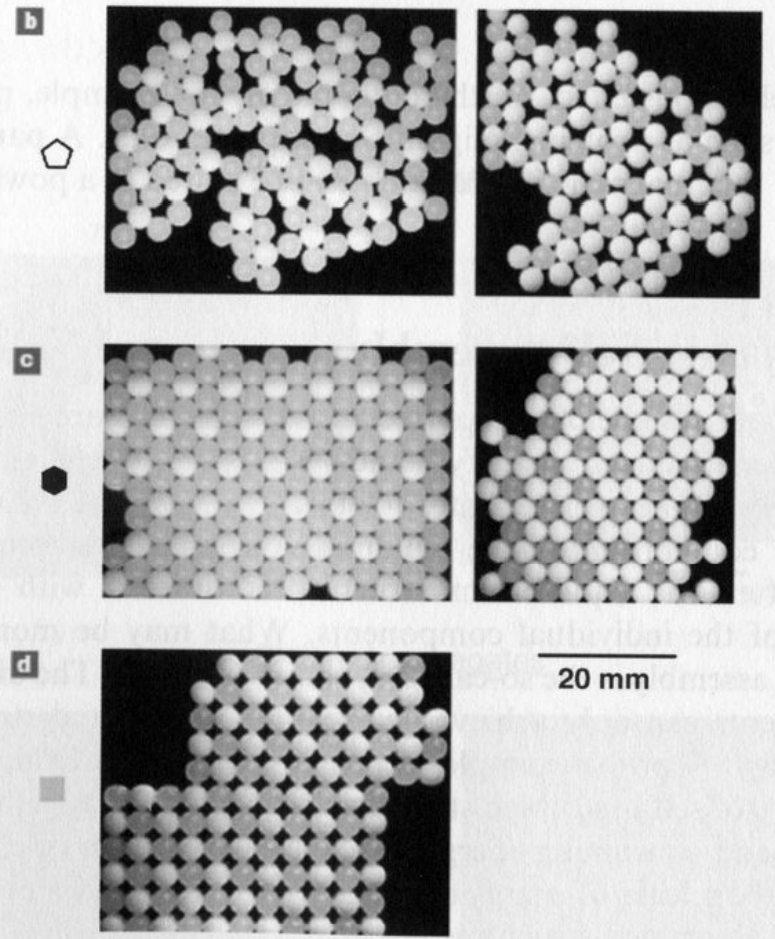
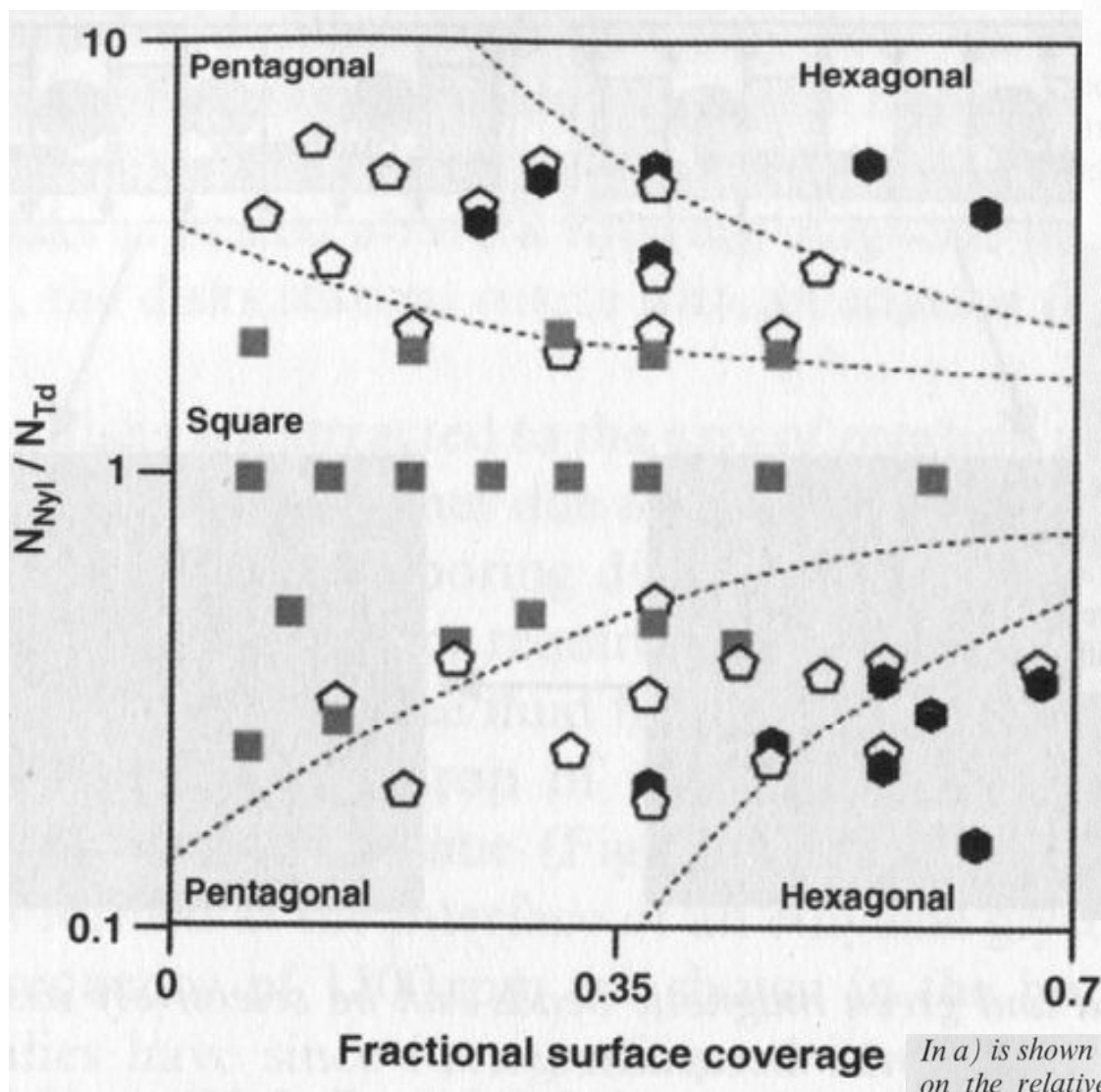


**Twin-plane-reentrant-edge growth**  
**-Nd213**  
**-BaTiO<sub>3</sub>**

# Литирование $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$



# Самосборка магнитных элементов



In a) is shown the phase diagram for Teflon and Nylon 6,6 spheres depending on the relative concentration and their absolute surface coverage of the container. Three different phases can be formed depending on the coordination number. Pentagonal local ordering can be found between regions of square lattices and hexagonal close packed lattices. Higher coordination is observed at high surface coverage and large number fractions.

# Графоэпитаксия (идея)

- ✓ Ориентированный рост на кристаллографически соответствующем растущим кристаллам по симметрии расположения и профилю рельефе
- ✓ Рост с использованием геометрической селекции кристаллов (связанные перешейками островки)
- ✓ Перекристаллизация с использованием “термического рельефа” (особая форма лазерного луча, островки с различной теплопроводностью)
- ✓ Искусственная эпитаксия под действием периодических механических напряжений (“шахматная доска”)
- ✓ Sentaxy (selective nucleation based epitaxy)

- + *оптимально работает для тонких пленок*
- + *универсальный метод, не требует эпитаксии*
- + *имеет много гибких модификаций*
- + *может ориентировать до 100% растущих кристаллитов*
- + *применим для получения сплошных слоев*

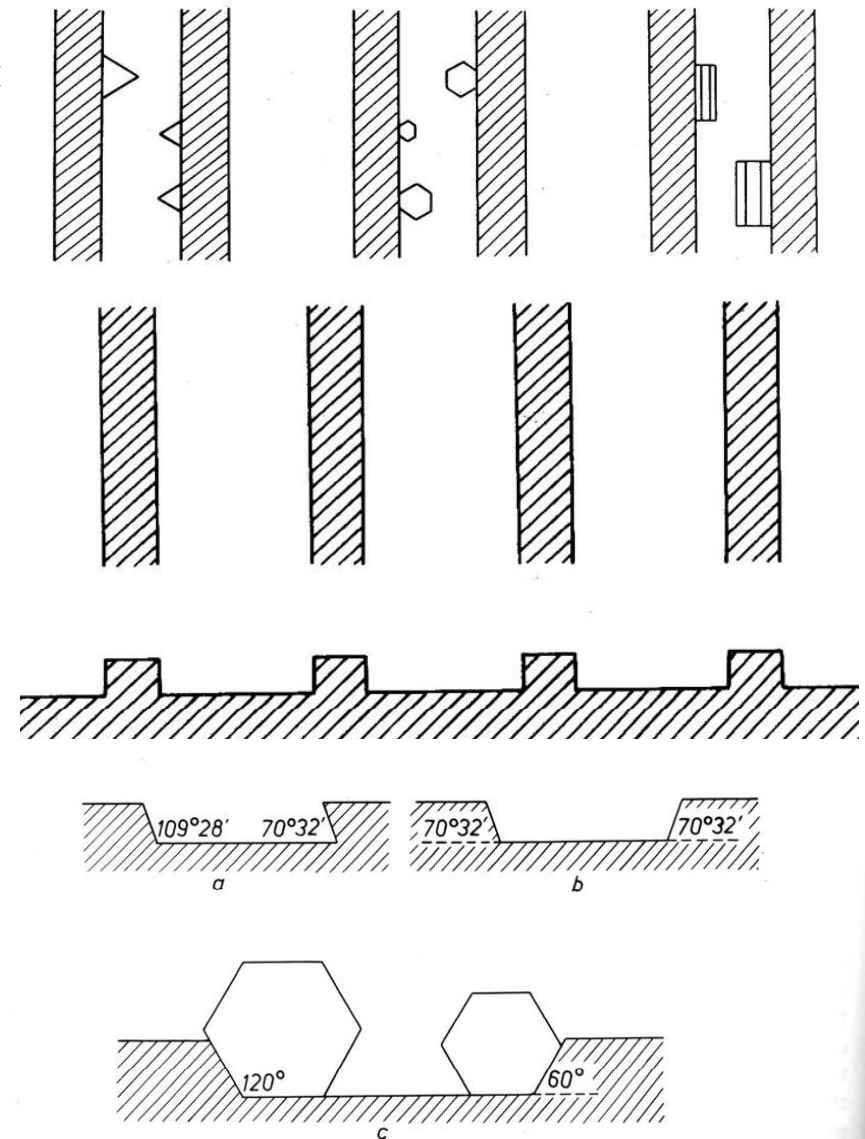
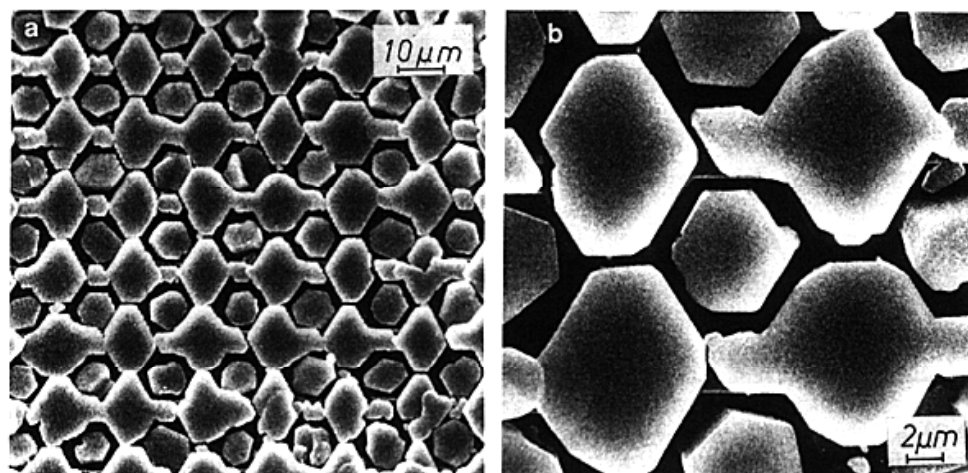


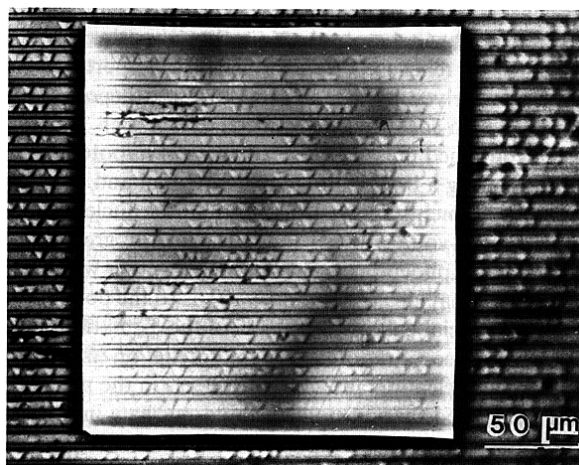
Fig. 9. Profiles of a substrate with microrelief having various slopes of sidewalls, and positions of some crystallites.



# Графоэпитаксия (примеры)



**Полупроводники**  
(ZnS на аморфной подложке)



**Белки (каталаза)**

# Полимеры

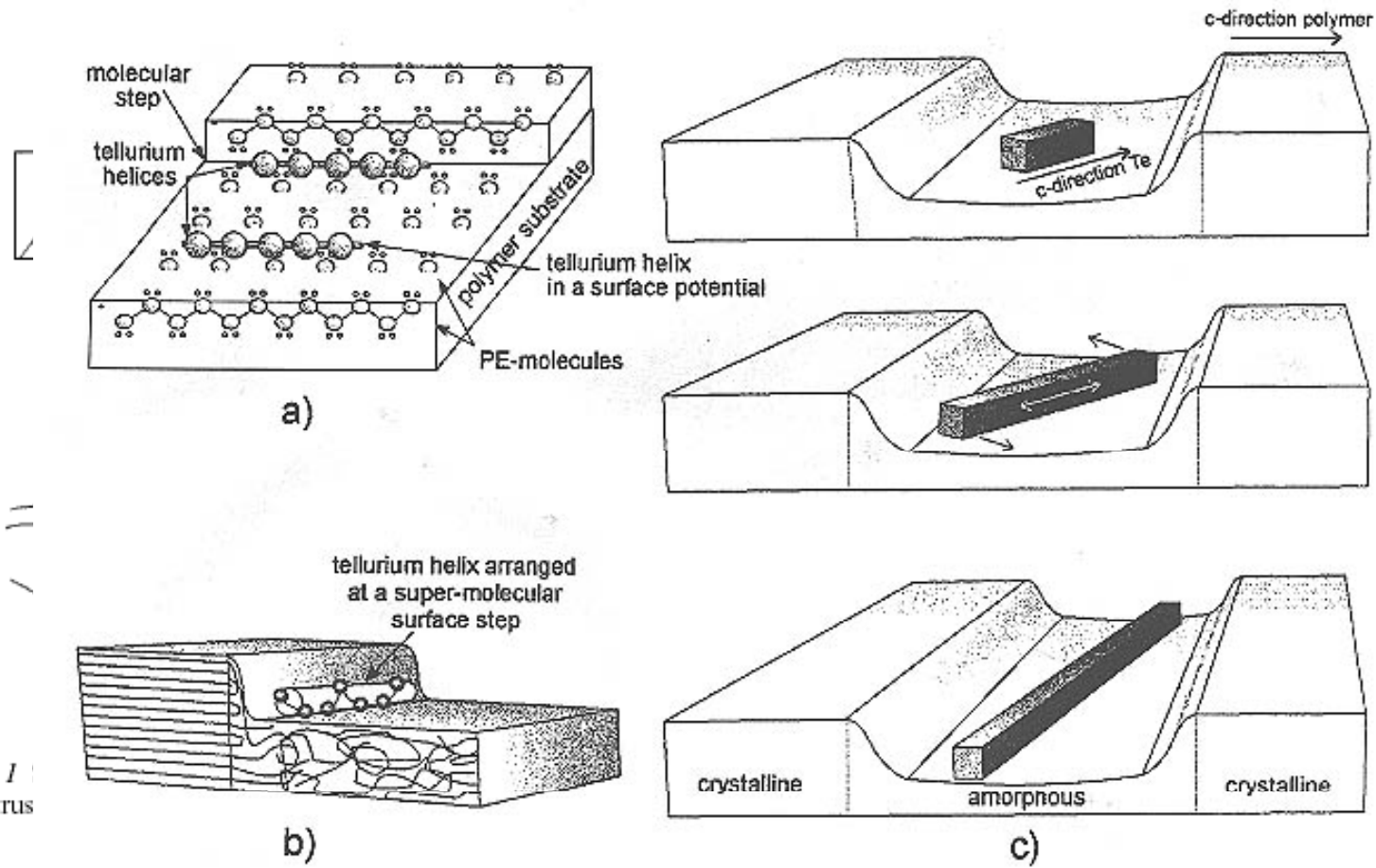
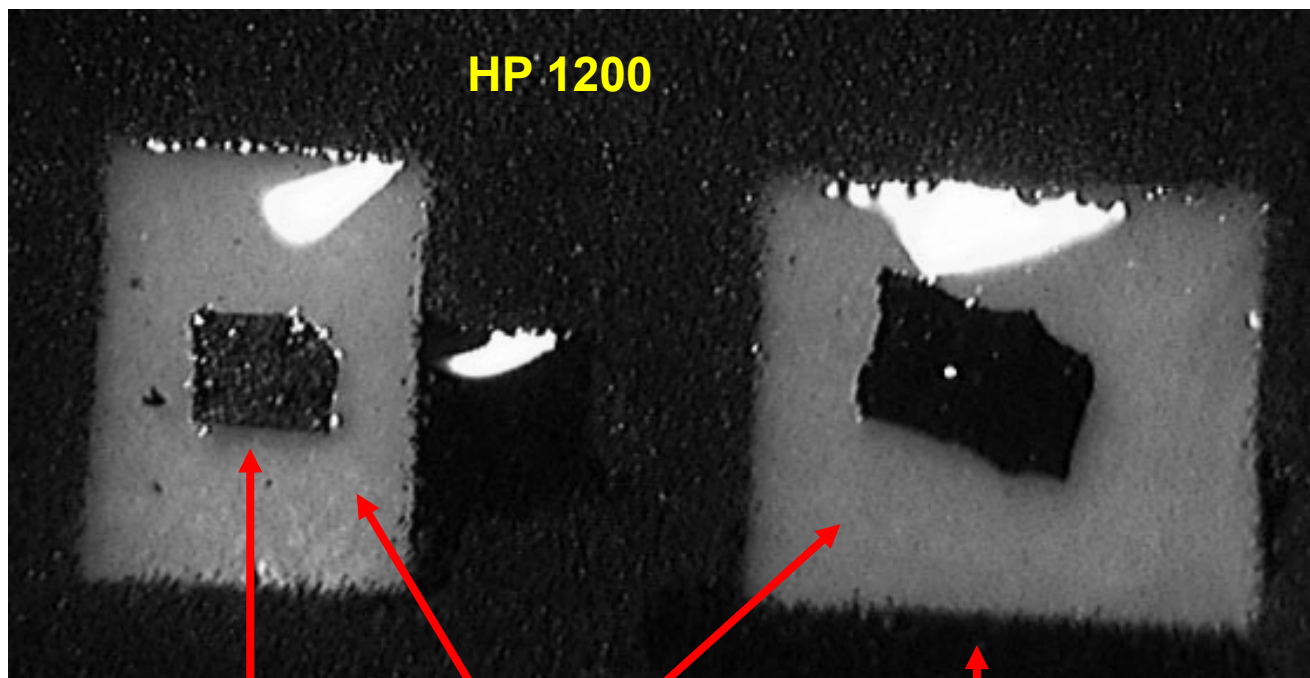


Figure 1  
by protrus

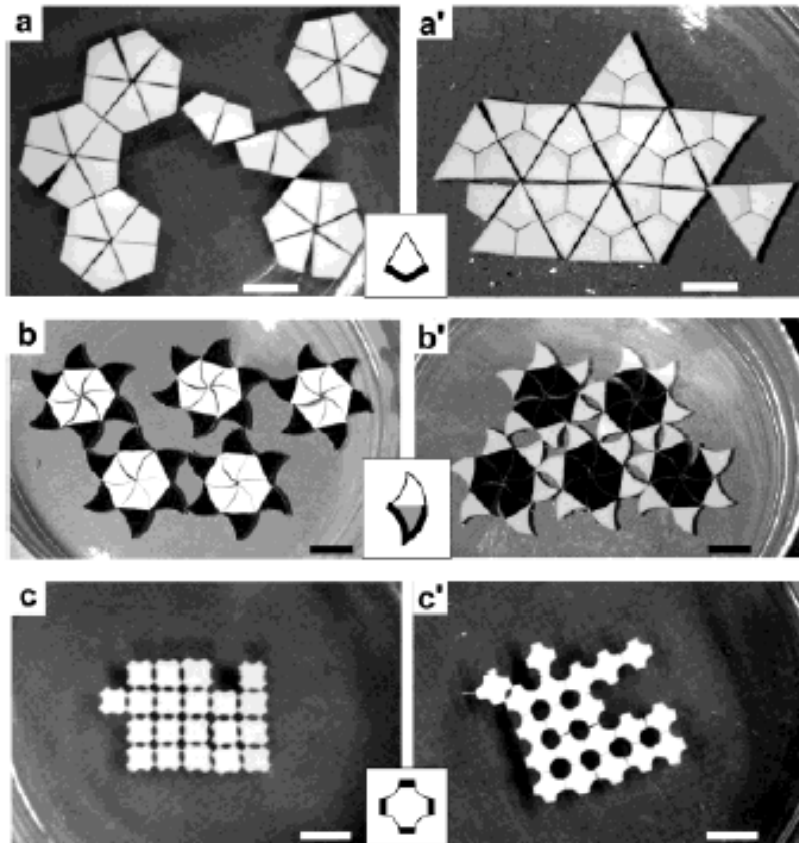
are caused

# Поверхностное натяжение

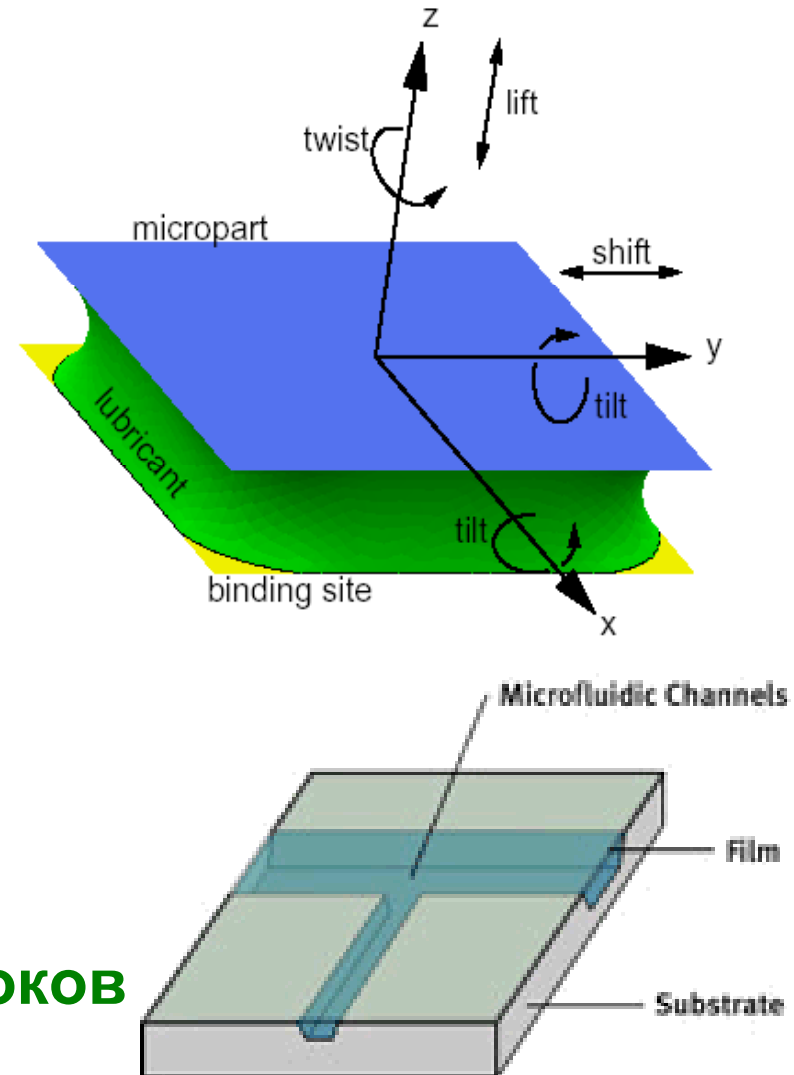


NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub>, спирт, размер ячеек 1 мм<sup>2</sup>

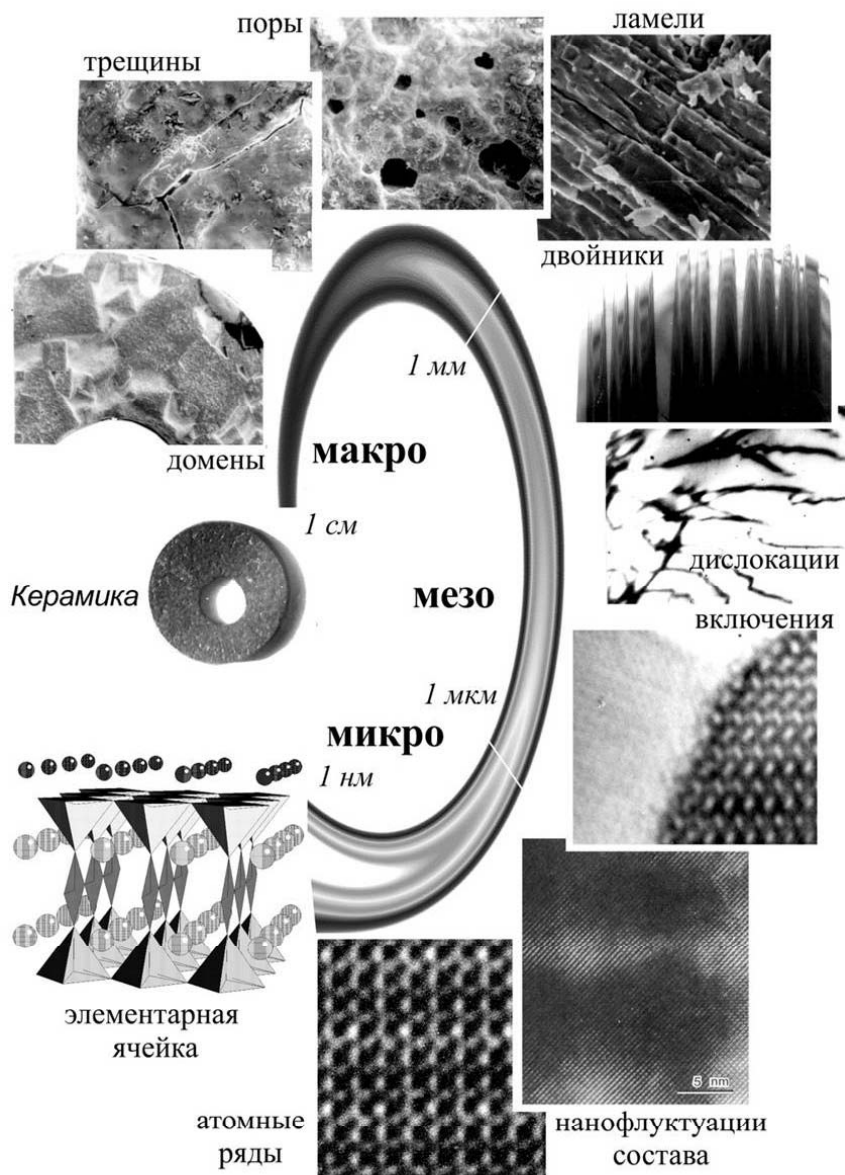
# Жидкостная самосборка (Fluidic Self-Assembling)



- анизотропное смачивание
- движение и «подстройка» блоков



# Крупнокристаллическая керамика



Кристалл: *состав+бездефектность ( $T_c$ )*

Керамика: *форма+дефекты ( $J_c$ ,  $J_c(B)$ )*

- Сверхпроводник 2 рода (пиннинг),
- Длина когерентности  $\sim 0.2$  нм (слабые связи)
- Анизотропия (ориентация)

✓ Тип и концентрации дефектов в матрице ВТСП (несв. фазы, дислокации, микро-трещины, нанофлуктуации состава)

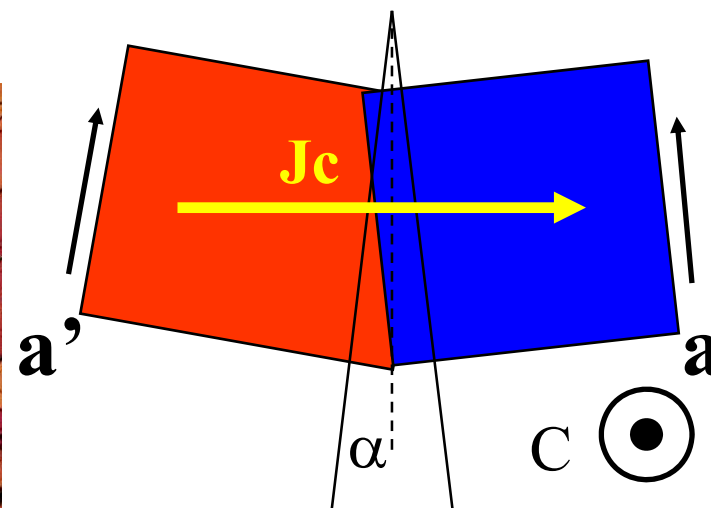
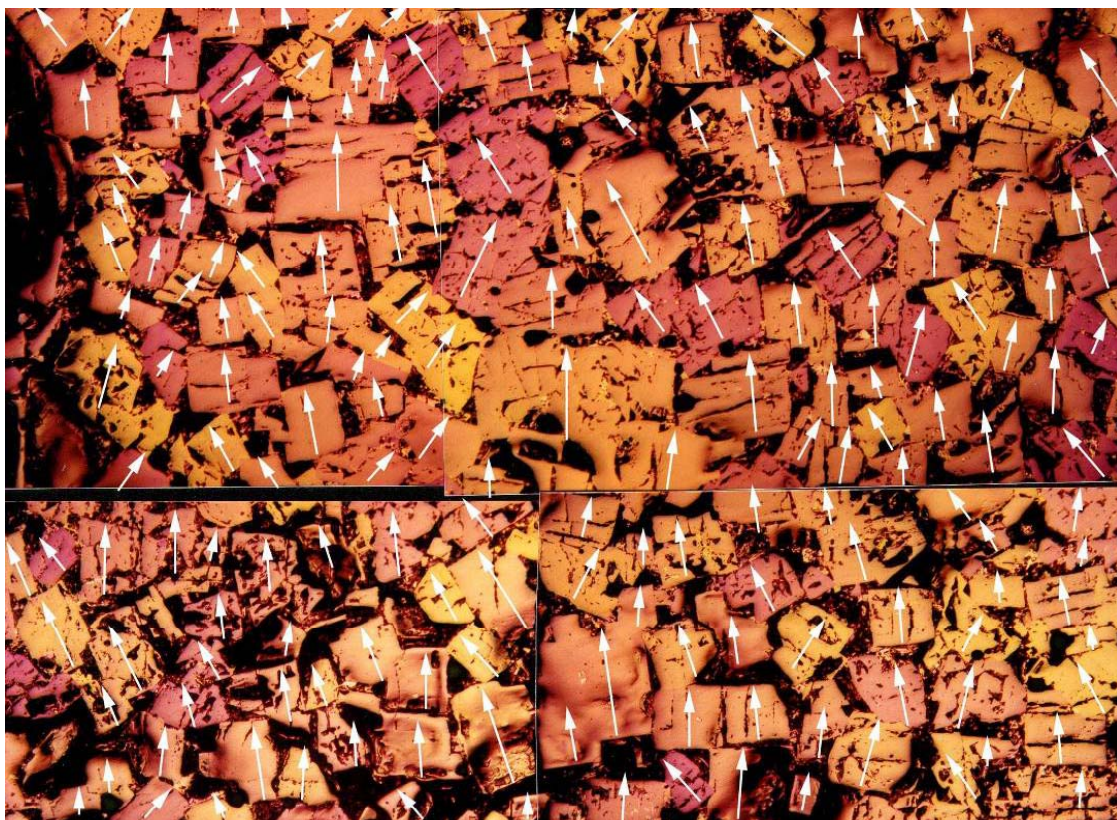
✓ «Чистые» межзеренные границы

✓ Взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)

**Модельная система (объект исследований)**

# Требуемая микроструктура

**взаимная ориентация ансамбля кристаллитов в поликристаллическом функциональном материале**  
(максимум интегрированных свойств, баланс внутрикристаллитных свойств и межкристаллитных границ)



**Критично: двуосное текстурирование («сильные связи» для повышения  $J_c(B)$ )**

**Разориентации в  $10^0$  – падение тока на 1-2 порядка**

# Текстура

Преимущественная ориентация кристаллитов:

пластичные металлы

- прокатка
- экструзия

Интерметаллиды (НТСП):

-многократная горячая прокатка

**Оксидные функциональные материалы:**

**-хрупкость**

**-кристаллографическая анизотропия**

**-сложность состава**

**-КОМПОЗИТЫ**

**-заданные геометрические размеры**

★ управление ориентацией кристаллитов во время роста

# Методы текстурирования

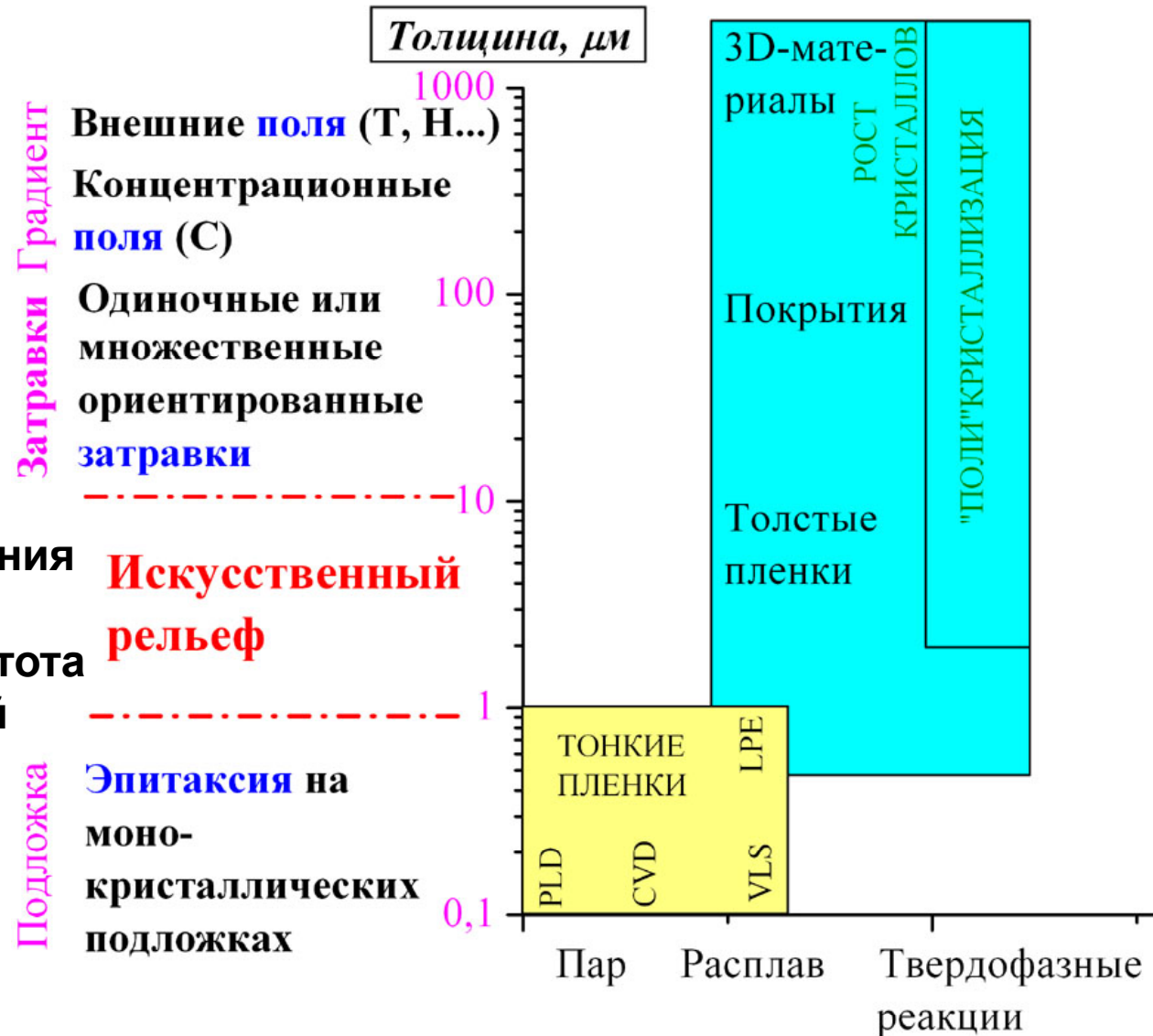
$J_c$ ("intra")

Рекордные абсолютные характеристики

Лучшие удельные и абсолютные значения функциональных характеристик, простота получения покрытий

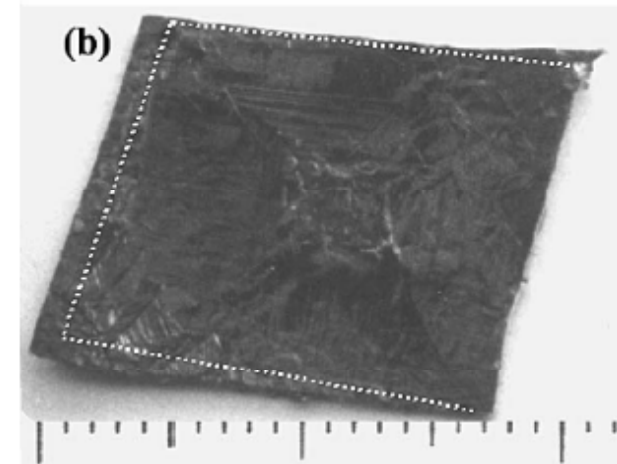
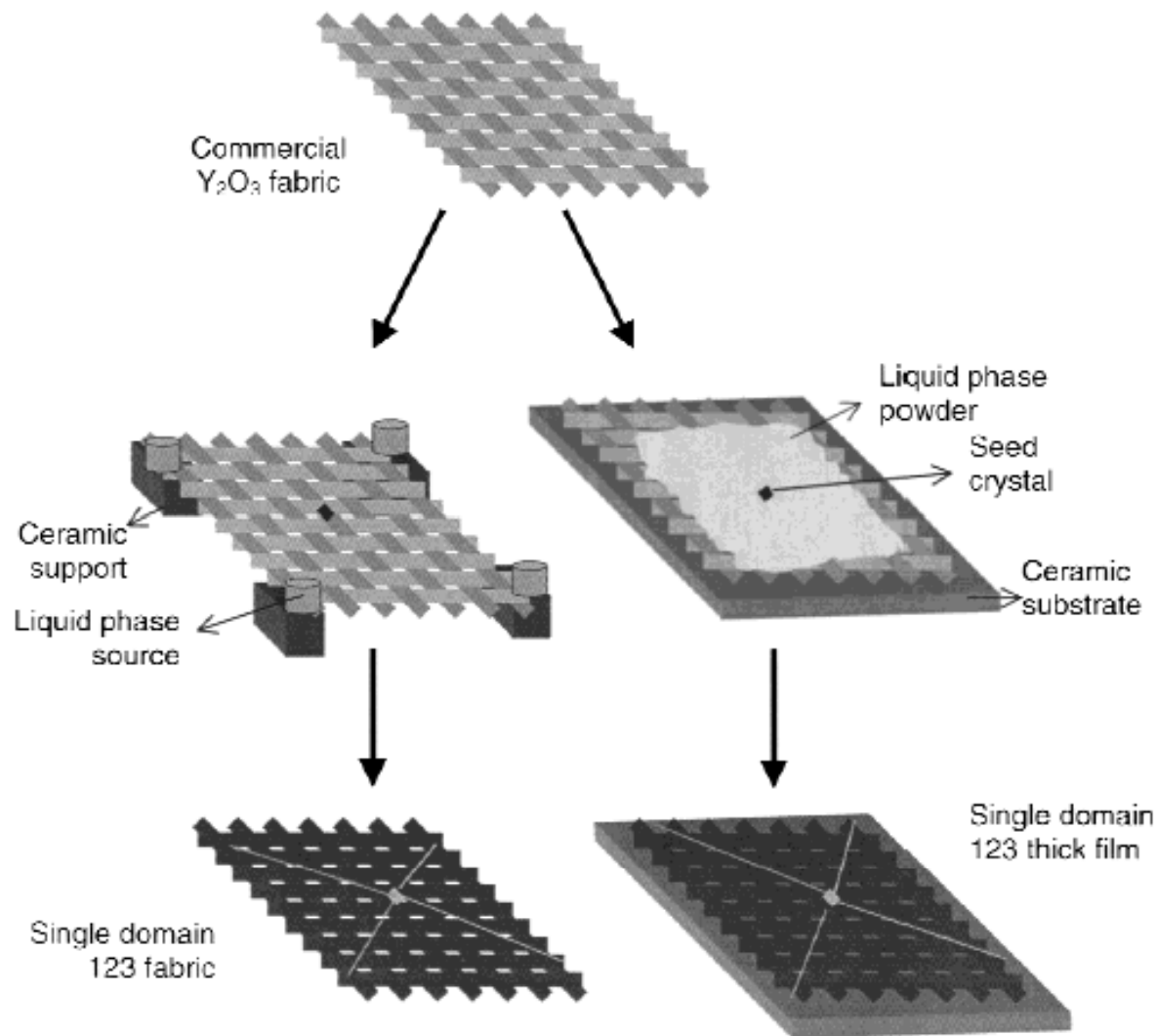
Рекордные удельные характеристики

$J_c$ ("inter")

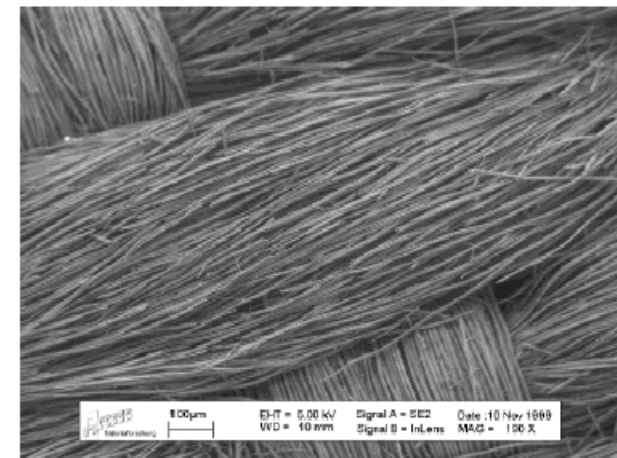




# Напыление и пропитка



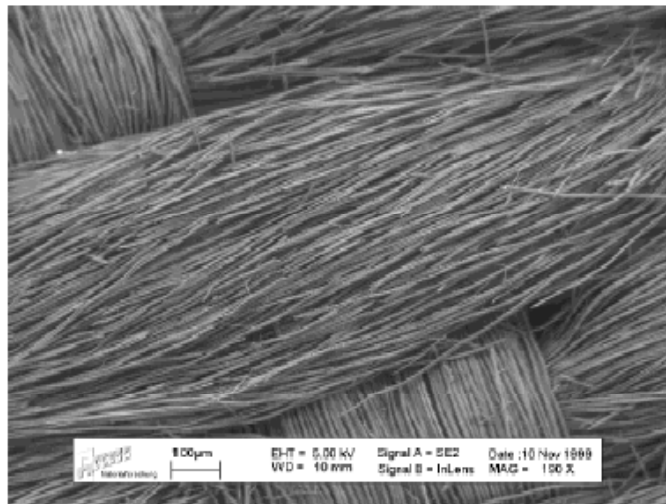
... аэрозольное напыление  $Y_2BaCuO_5$



Структура  $Y_2O_3$ -ткани

G.J.Schmitz, E.S.Reddy, E.A.Goodilin,  
*Physica C*, 2002, v.378–381, pp.607.

# Ориентированные затравки



ограничители  
предельно  
допустимого  
тока:

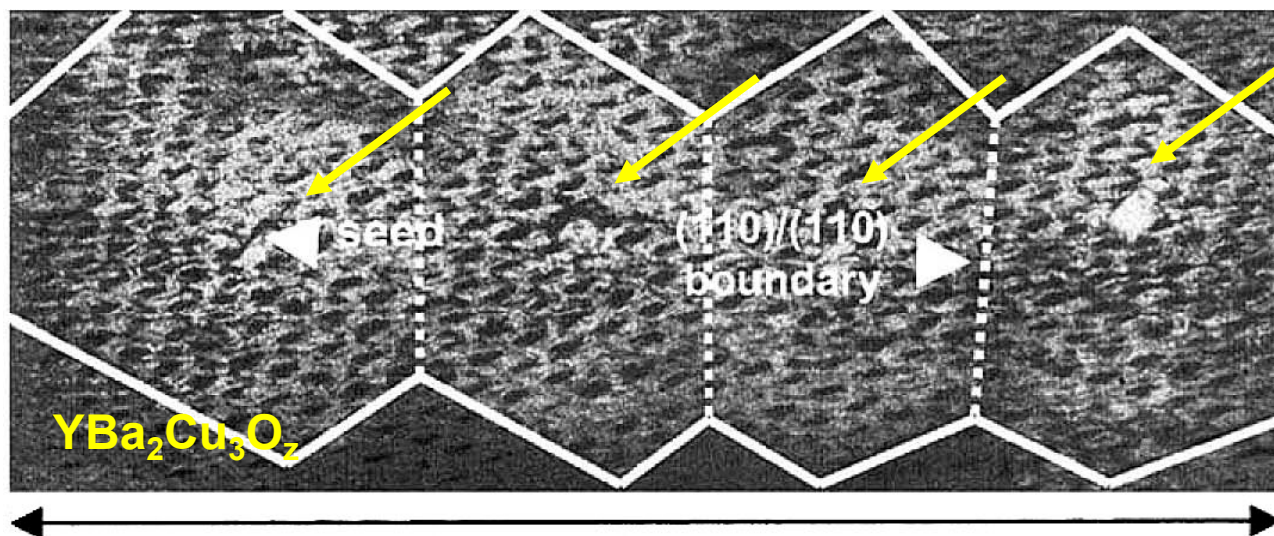
$$-\Omega_{j < \text{lim}} = 0$$

$$-\Omega_{j > \text{lim}} \text{ велико}$$

$$-\tau \rightarrow 0$$

$$-E / N_2 \text{ (ж)}$$

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ткань ↑



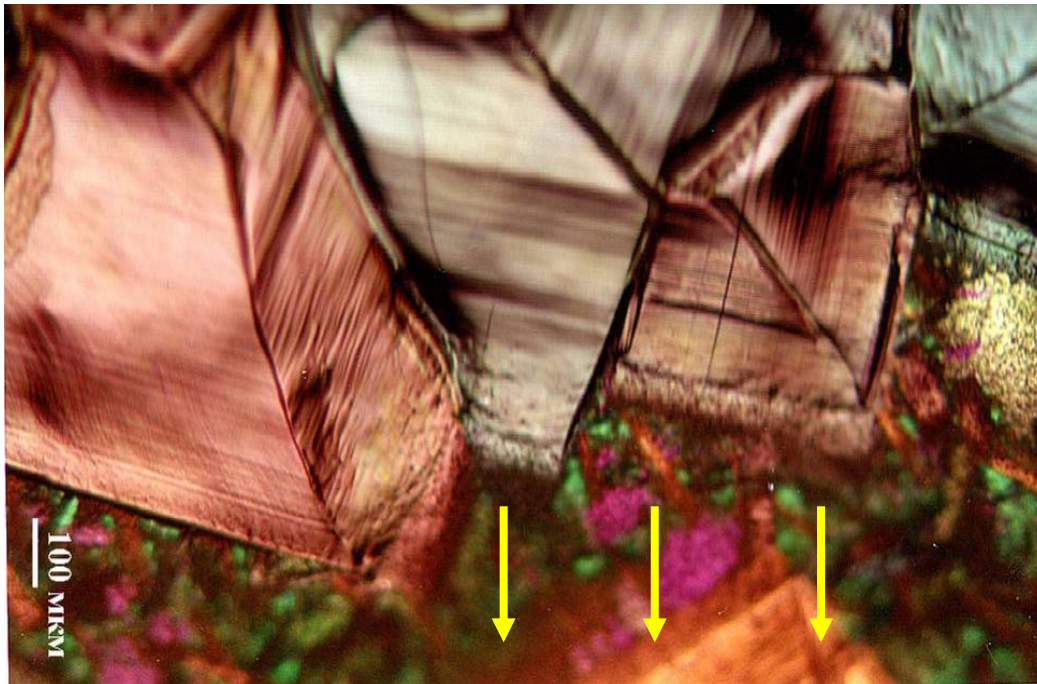
55 000 A/cm<sup>2</sup>  
(77K, U-I - кривая)

20 mm

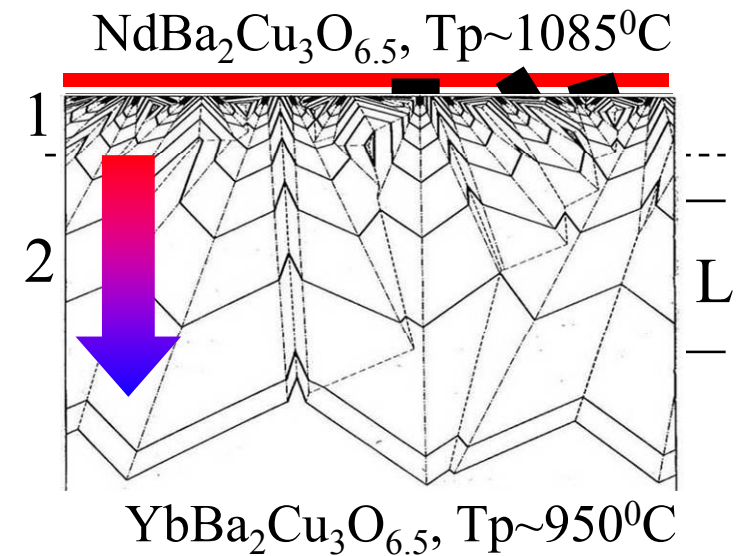
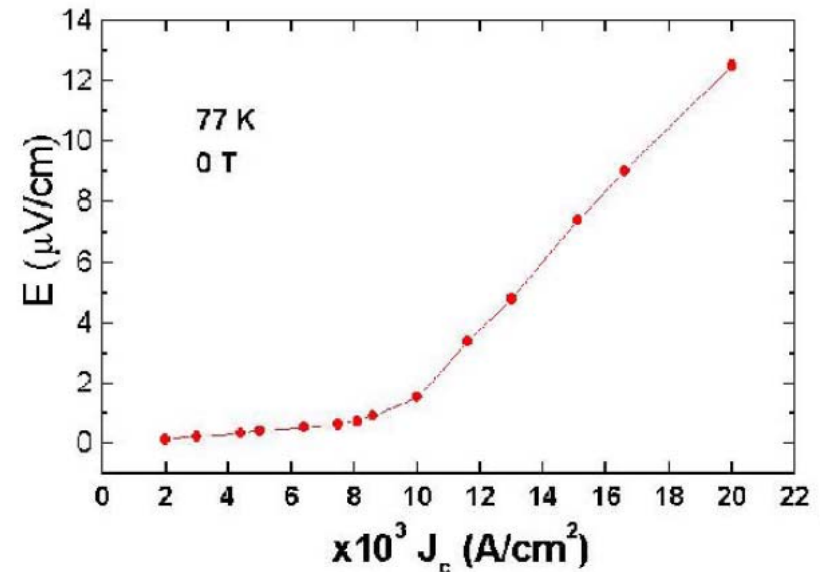
40 mm

18

# Концентрационный градиент

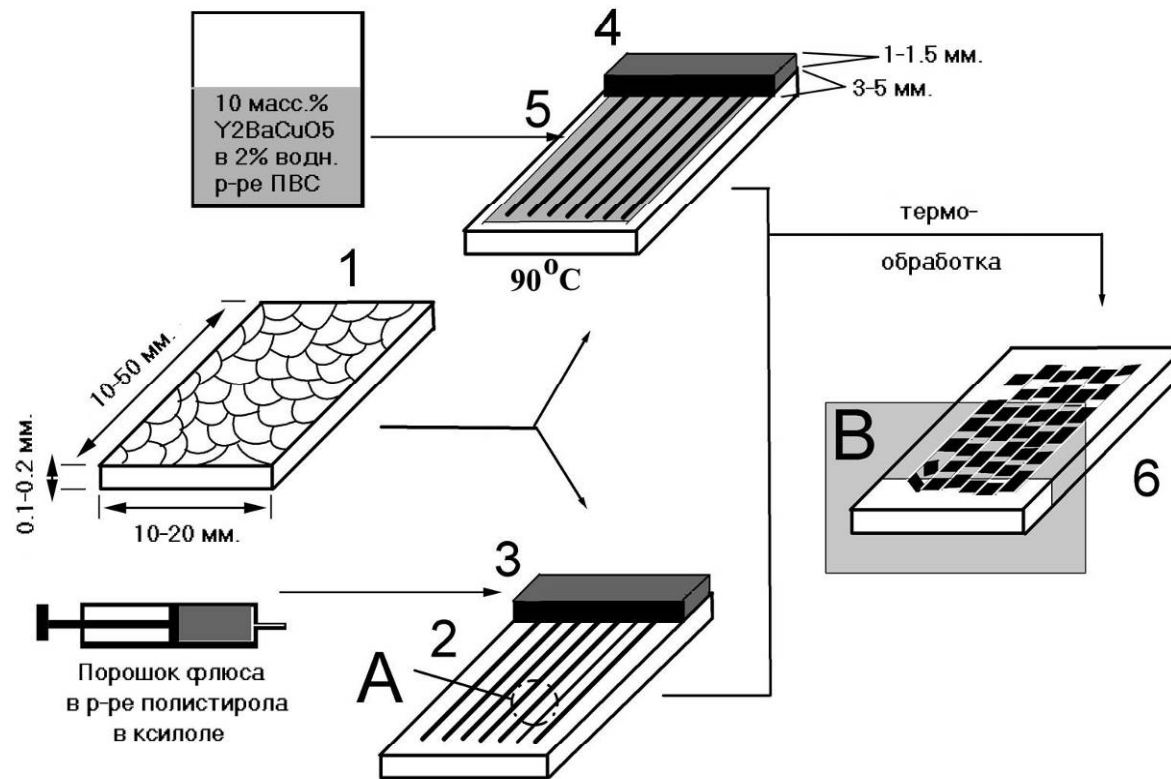


«Селекция» («выживание») наиболее быстрых направлений в ансамбле растущих кристаллитов предопределяет направление развития всего ансамбля (текстура)



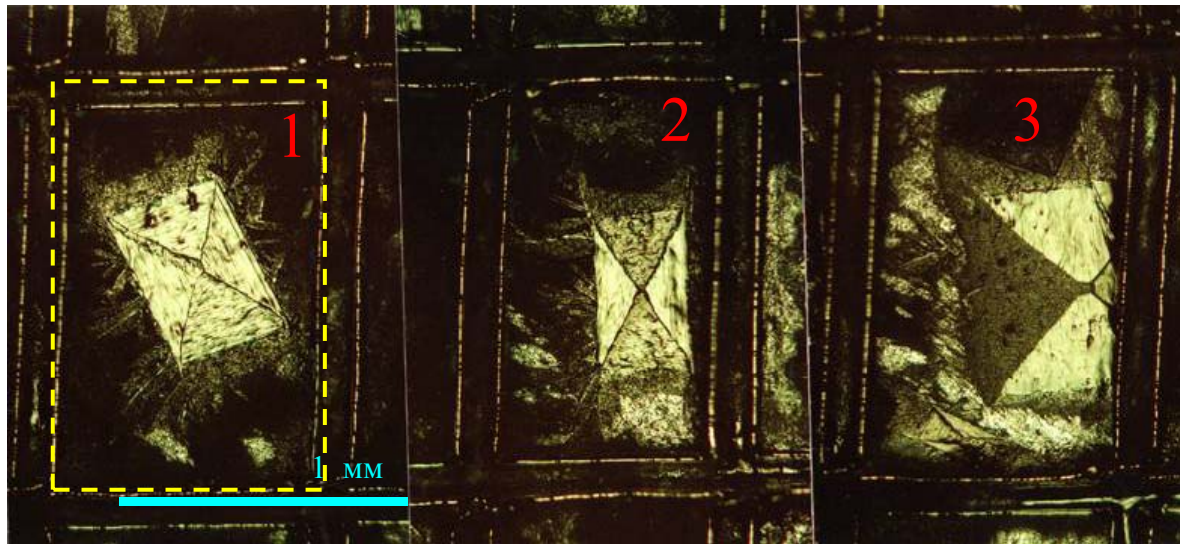
Идея: G.J.Schmitz, ACCESS e.V.

# Рельеф



**Графотекстурирование:**  
 -«геометрическое поле»  
 -отсутствие больших  
 градиентов концентрации  
 и температуры  
 -стационарность условий

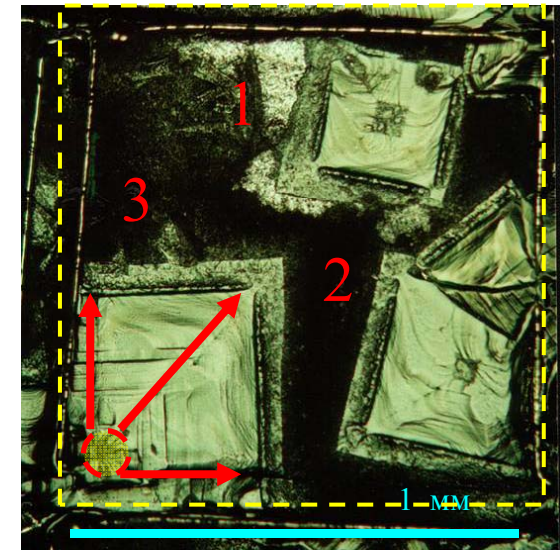
# Роль искусственного рельефа



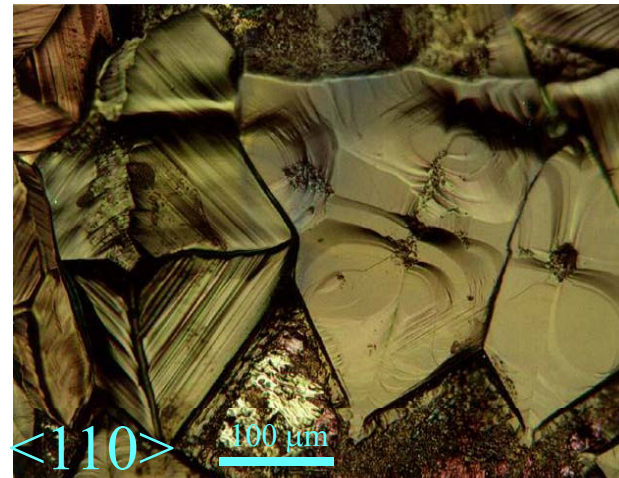
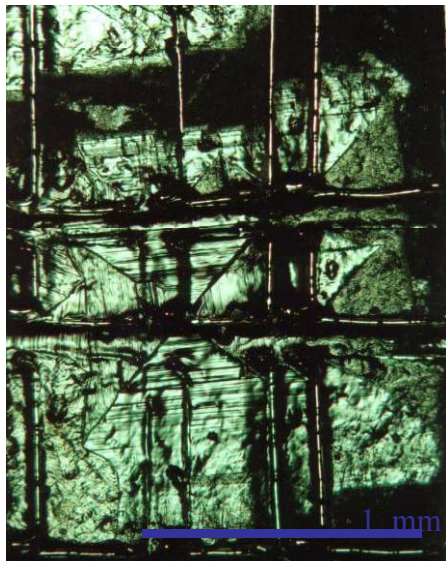
**В** ячейке,  
разориентация

**Близко**  
к стенке

**На** стенке,  
ориентация



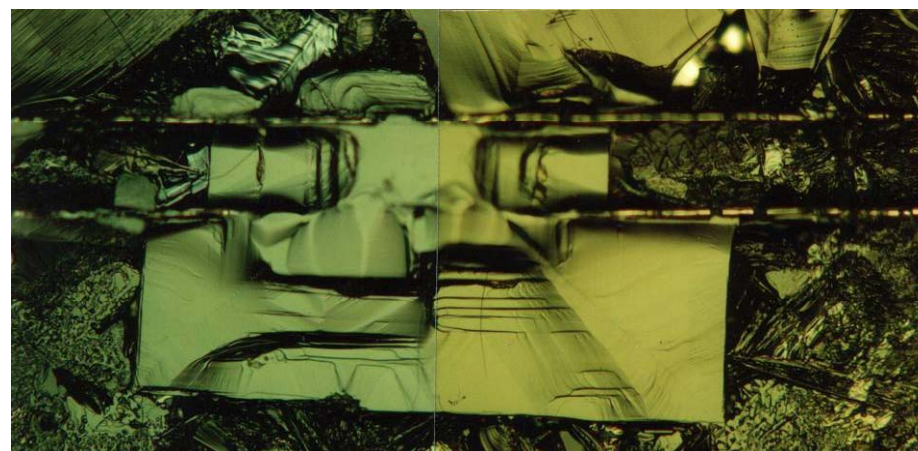
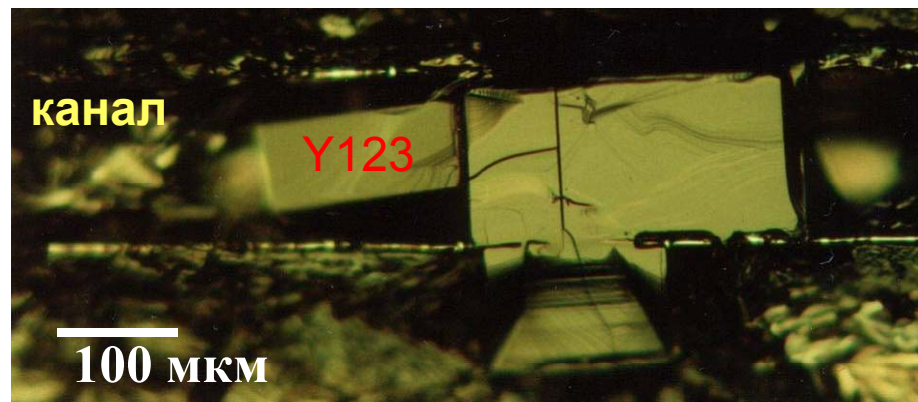
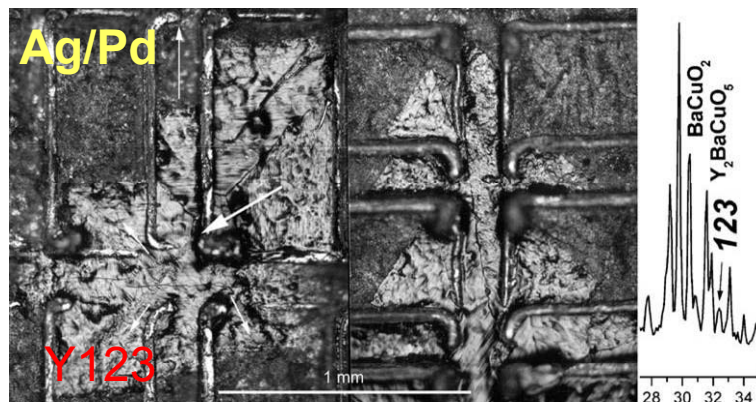
**Две**  
перпендикулярные  
стенки



**Рост кристаллов около  
элементов рельефа**

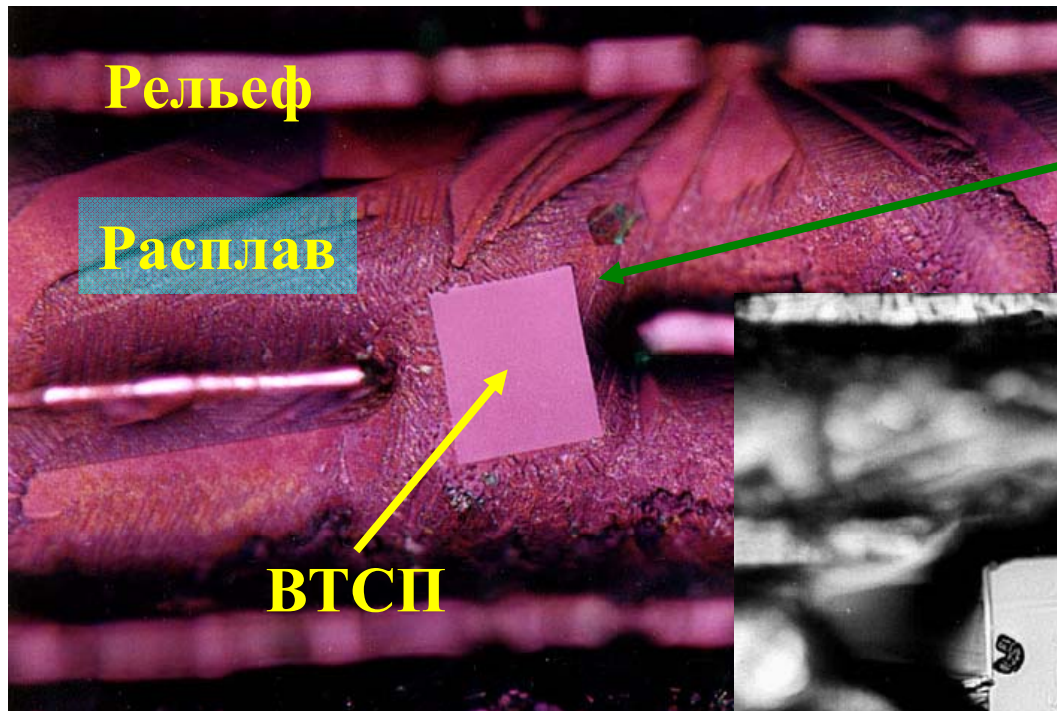
- Контакт со стенкой
- Симметрия рельефа
- Один кристалл на ячейку

# Центры кристаллизации

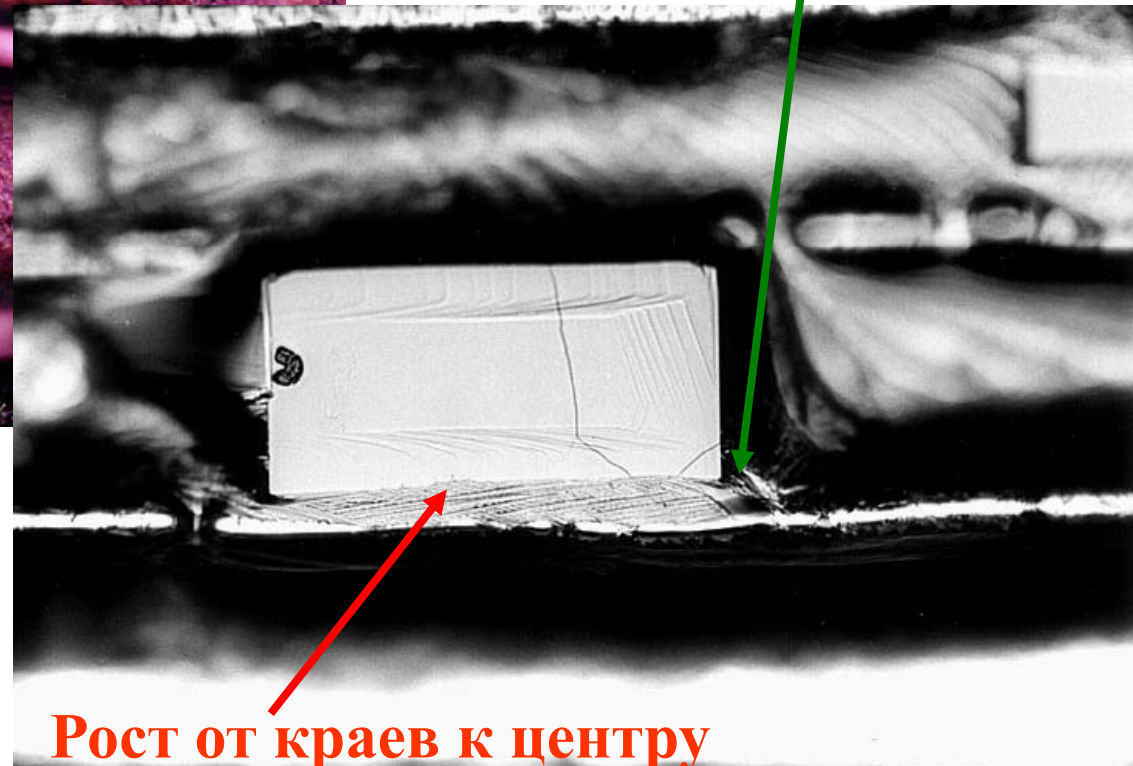


каналы и «плато»

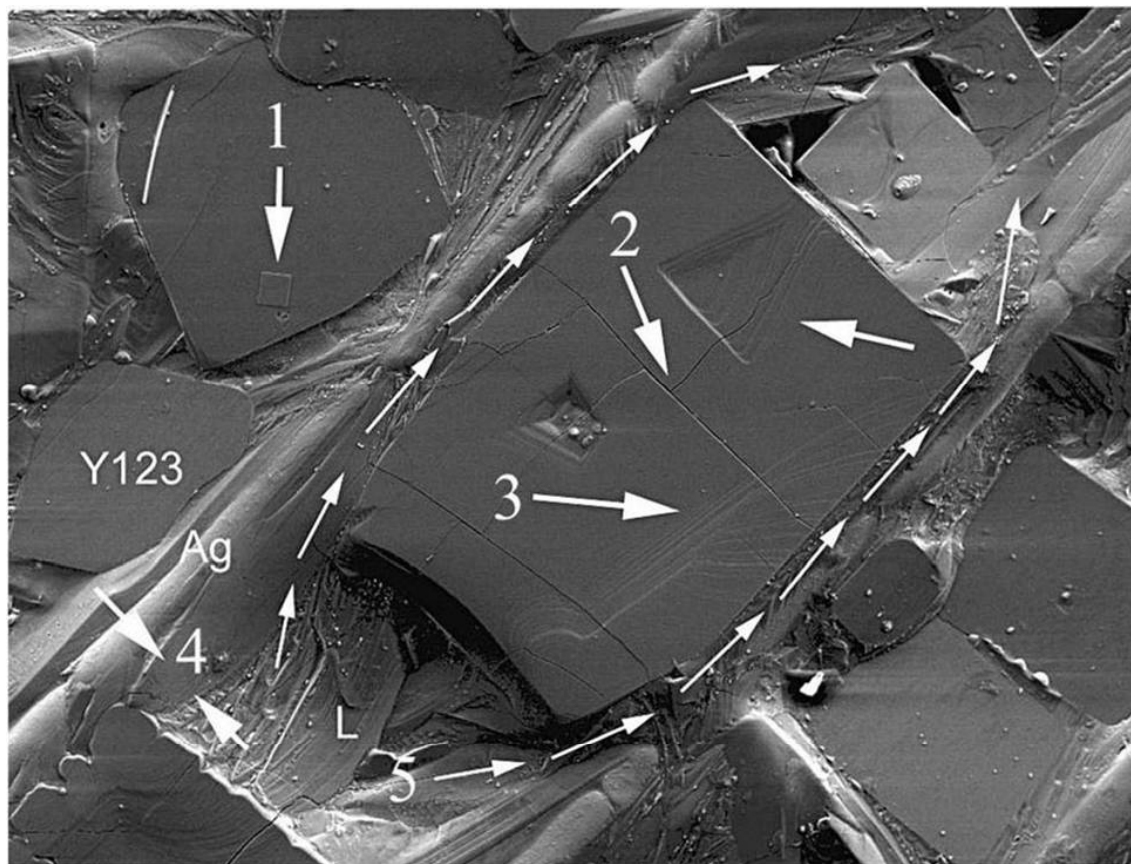
# Подвижная среда



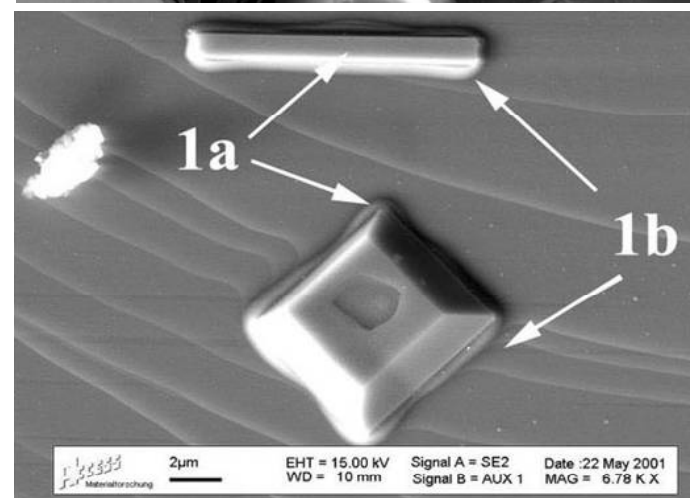
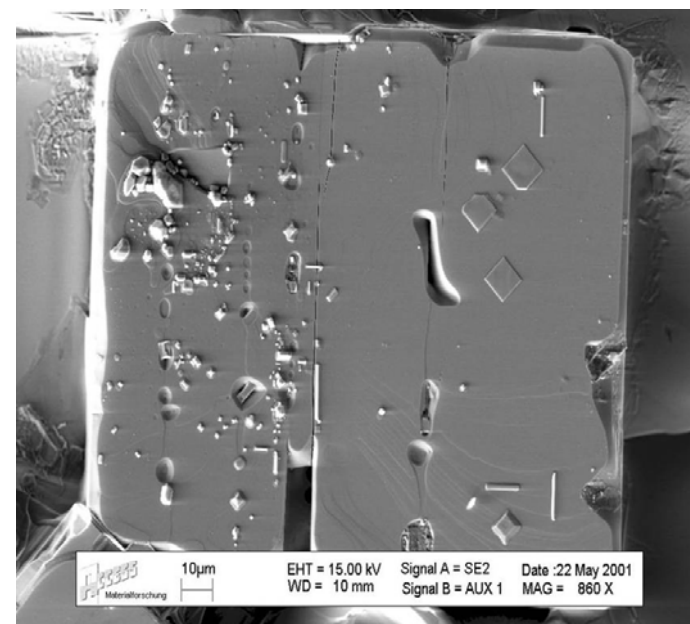
Поверхностное  
натяжение



# Микроморфология

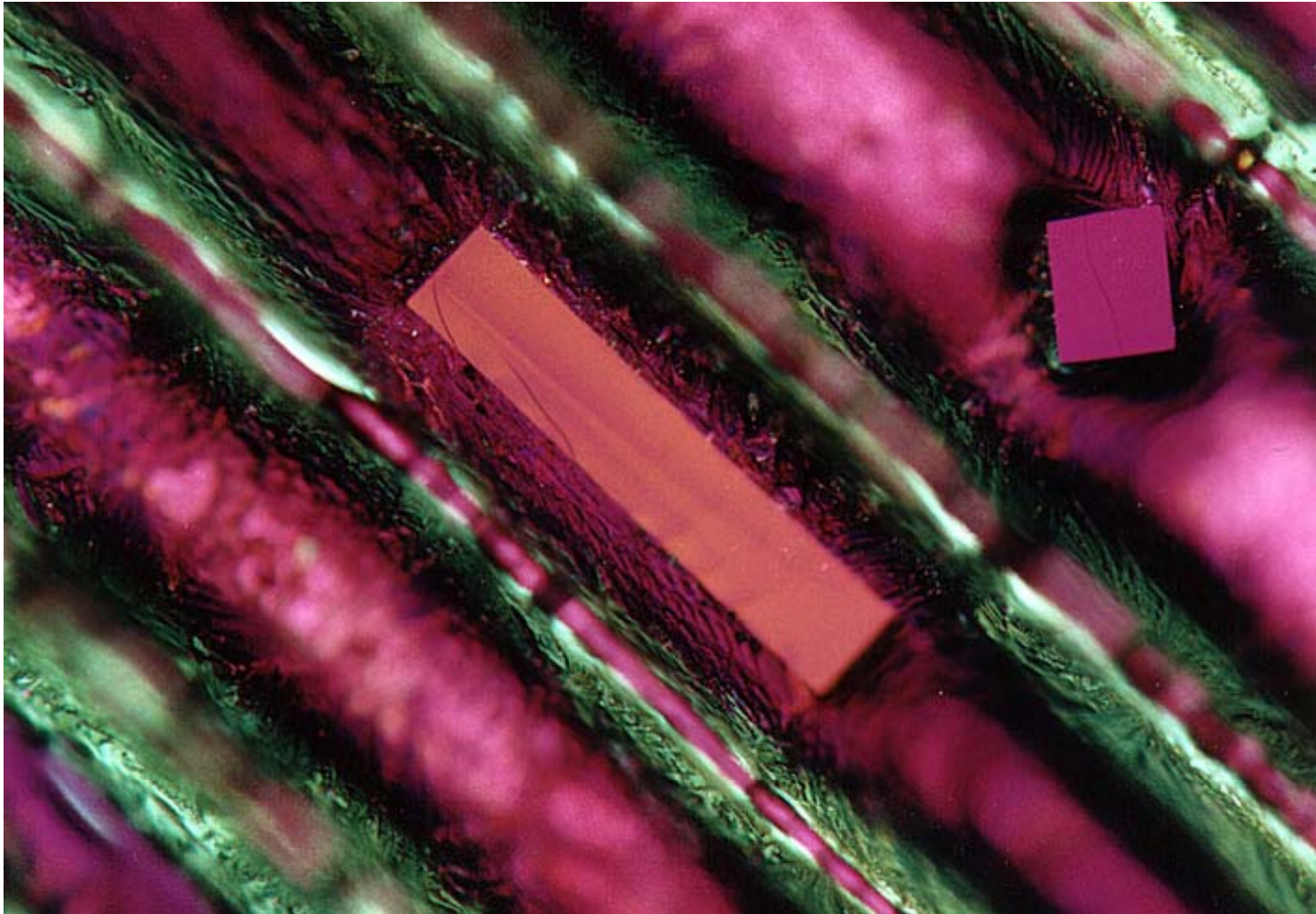


1 -  $\text{BaCuO}_2$ , 2 - трещины, 3 – послойный рост, 4 - мениск, “Y123” – кристаллиты в широкой канавке



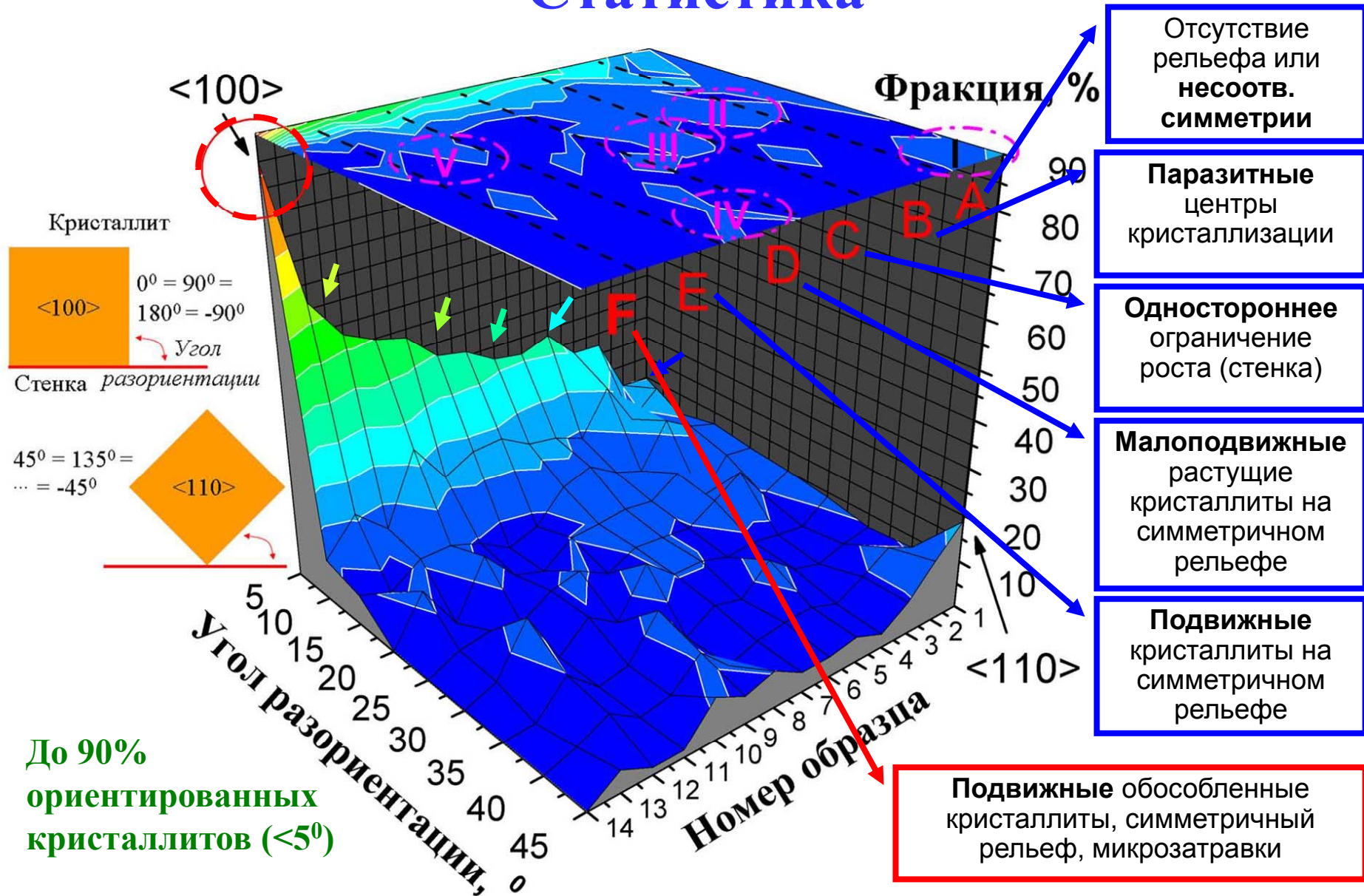


# Иглы Nd123



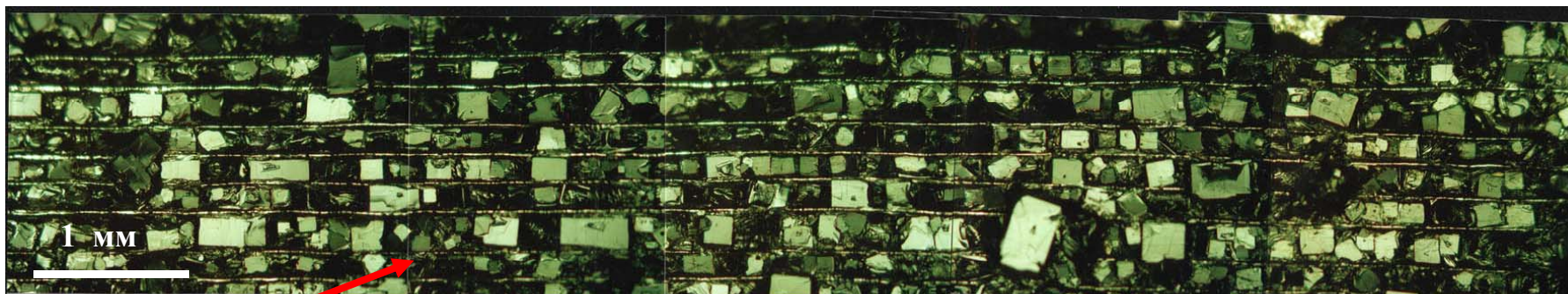
- ✓ Анизотропия формы и рельефа
- Лекция 6. Пленки

# Статистика



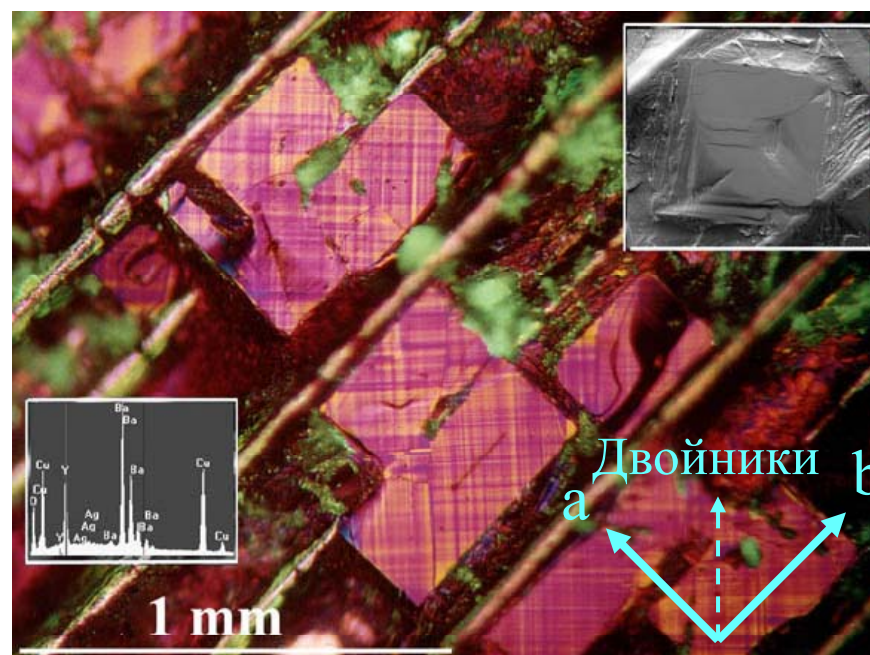
# Ориентация кристаллитов

ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$



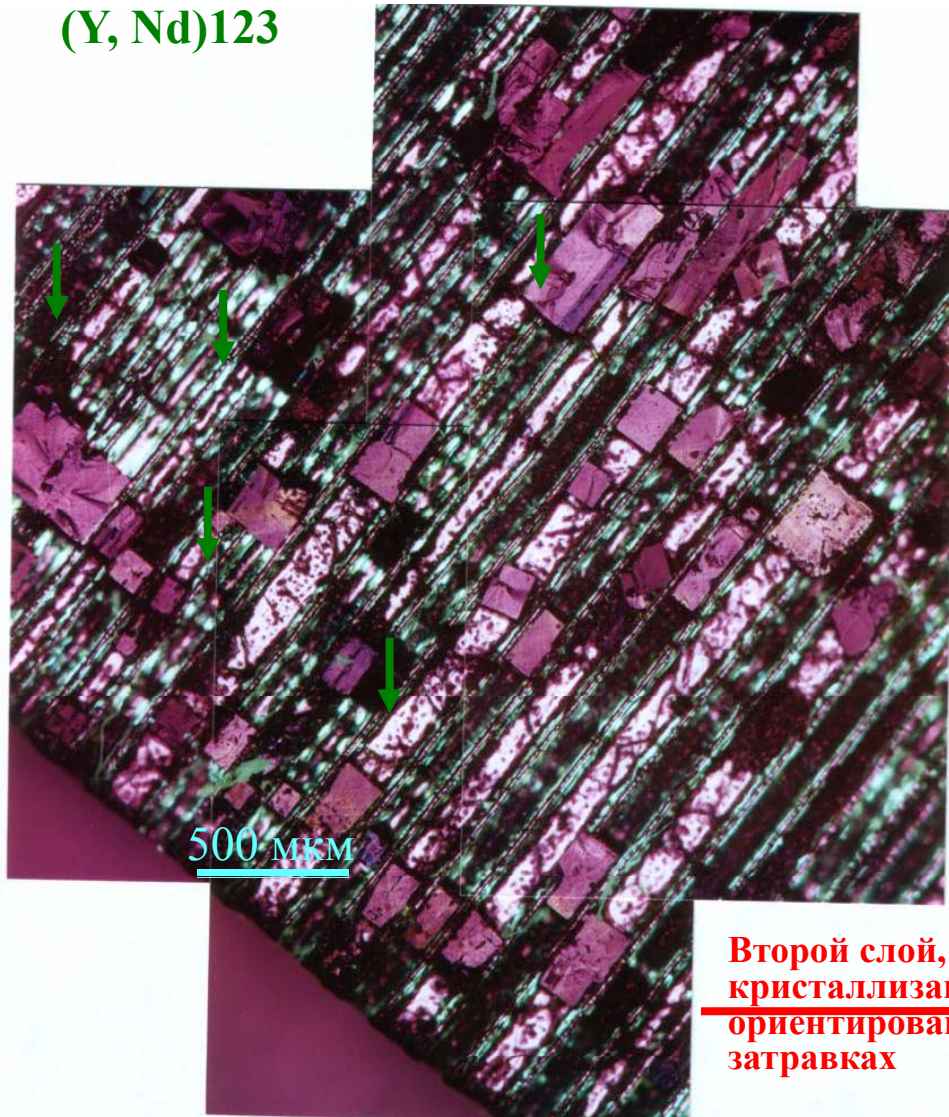
Параллельные  
внутренние стенки  
канавок

- ✓ Соответствующий по симметрии рельеф (*ось второго порядка, пластинки*),
- ✓ Соответствие размеров кристаллов и элементов рельефа (*около 100 мкм*),
- ✓ Геометрические ограничения роста (*две параллельные стенки*),
- ✓ Контроль зародышеобразования (*вблизи элементов рельефа*)

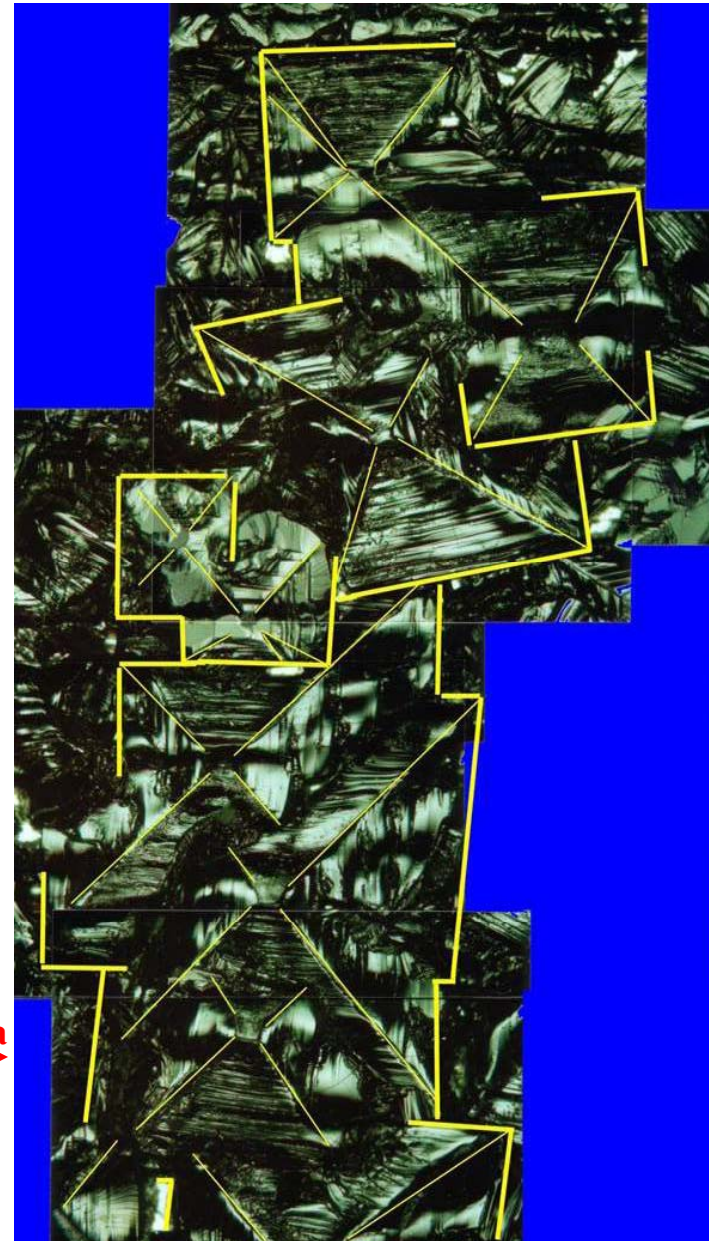


# «Затравочный» слой

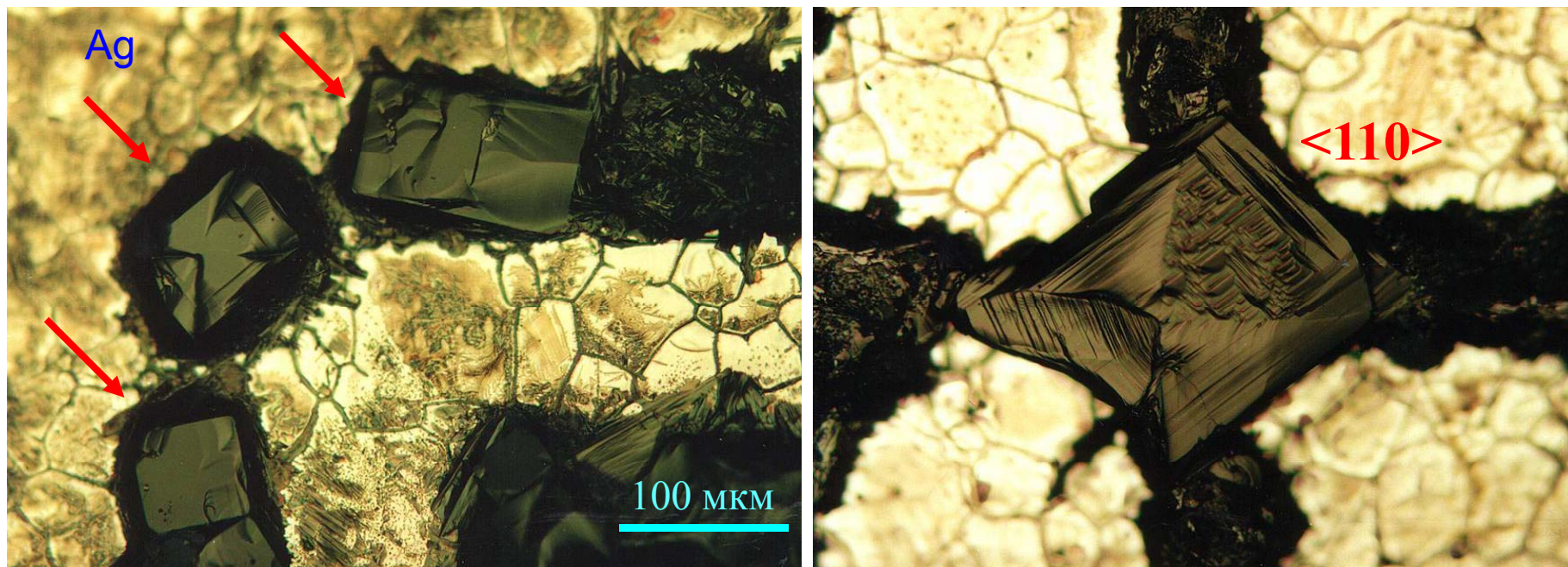
(Y, Nd)123



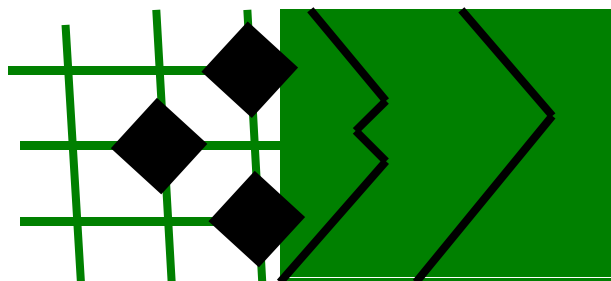
Второй слой,  
кристаллизация на  
ориентированных  
затравках



# «Умные» затравки



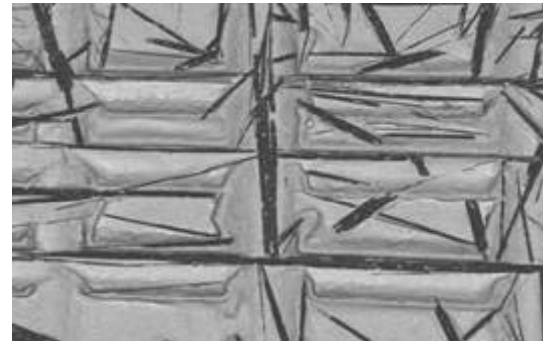
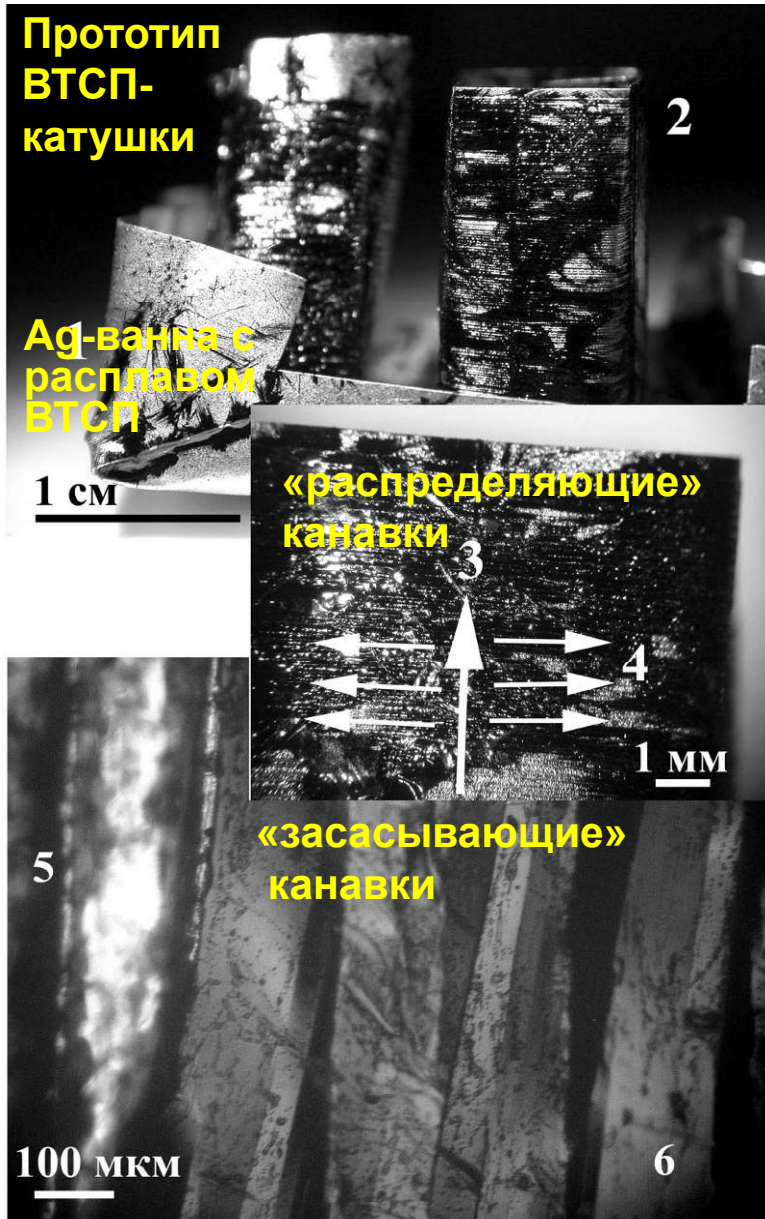
Пропитка расплавом структуры, полученной на поверхности серебра методом трафаретной печати



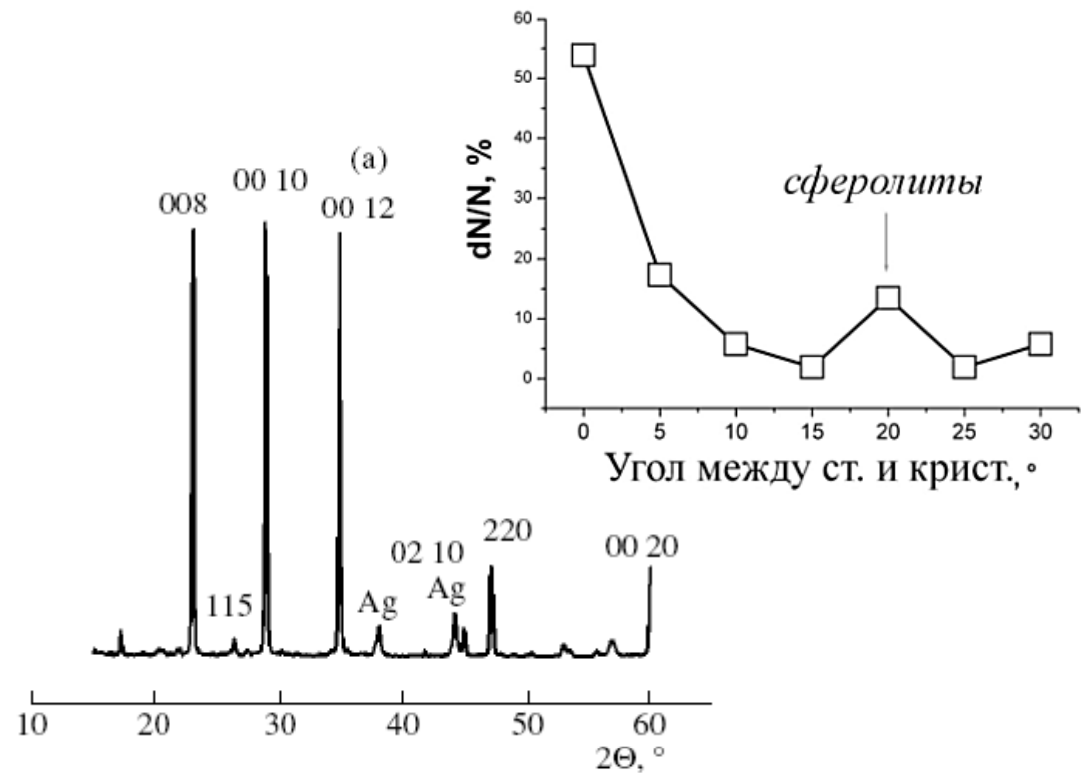
$T \downarrow$  - образование центров кристаллизации и рост «затравок» в **требуемой** ориентации

$T \downarrow \downarrow$  - развитие фронта кристаллизации в основном поле в той же ориентации

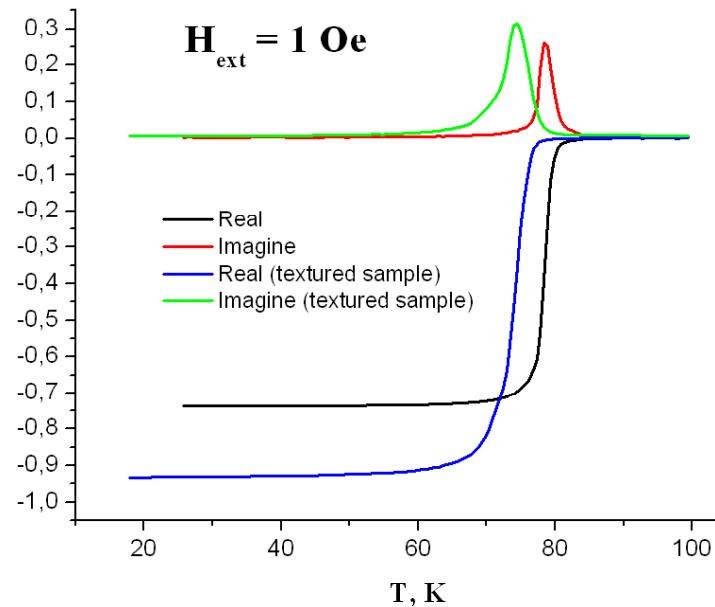
# “Самотекстурирование”



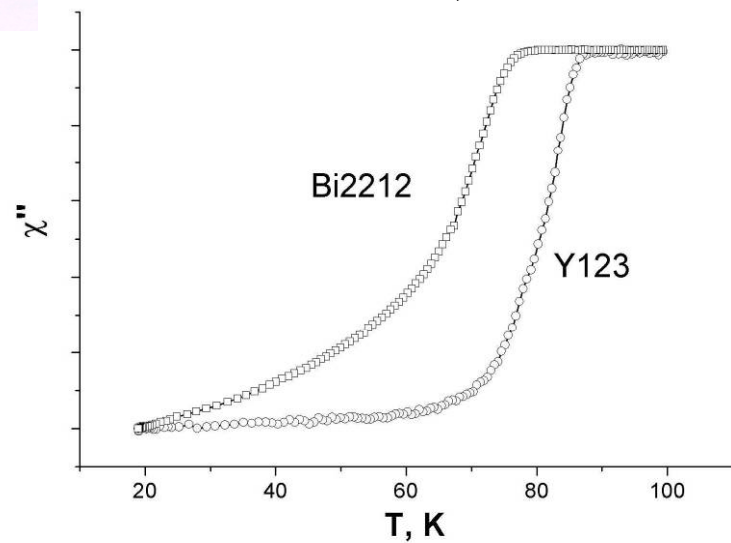
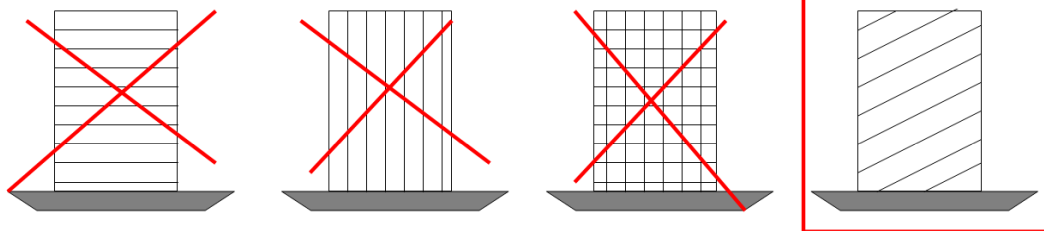
$\Delta EC + CF + melt = Bi_2Sr_2CaCu_2O_8, Ag, 920-880^\circ C,$   
 охлаждение  $\sim 1-3^\circ C/ч,$  воздух



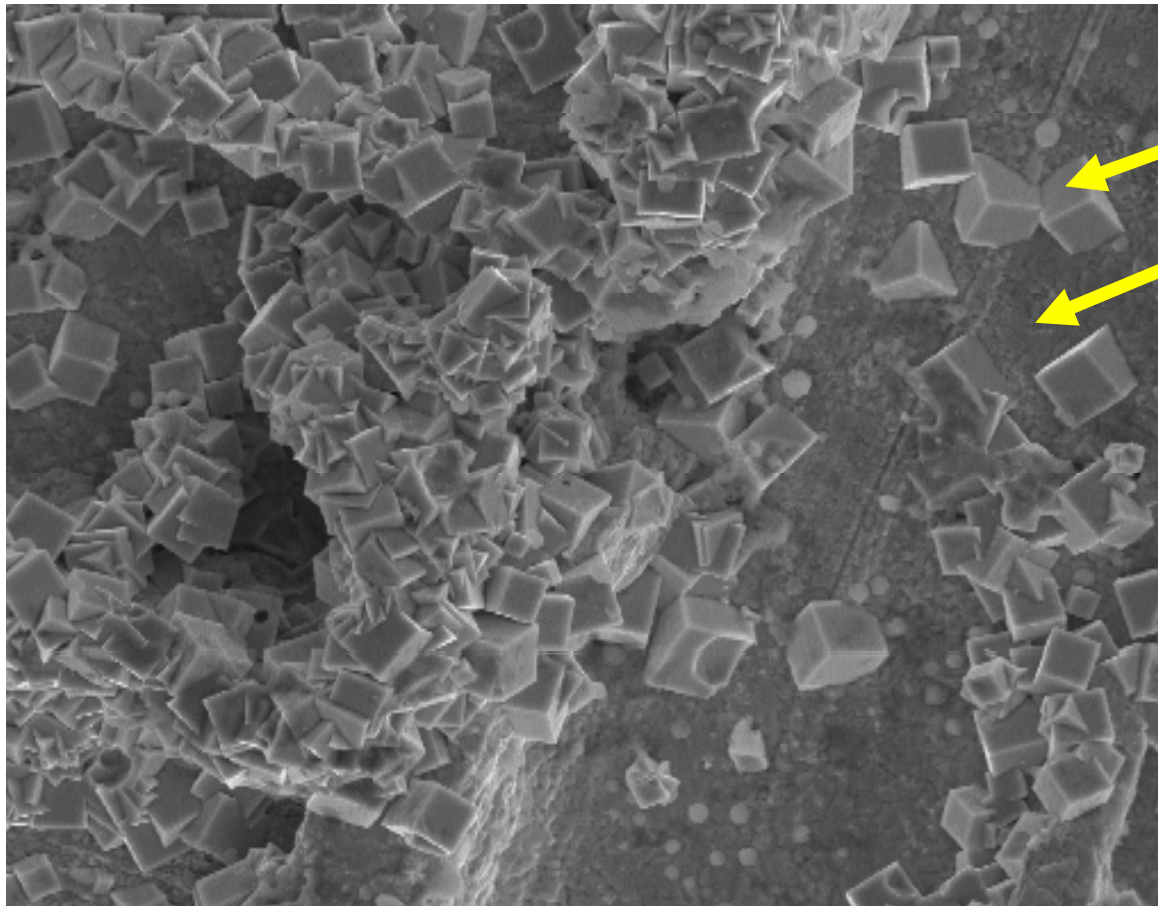
# Свойства



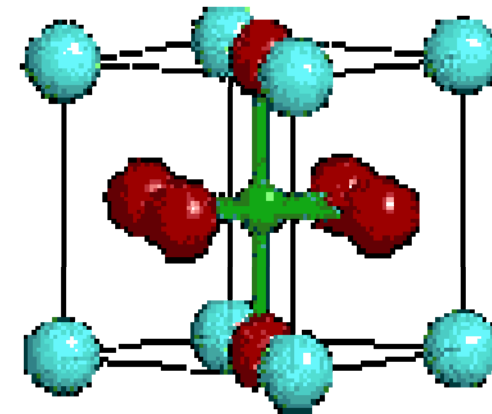
Выбор ориентации канавок на подложке...



# Безмедные сверхпроводники



**(K, Ba)BiO<sub>3</sub>, x1000,  
кристаллизация на  
Ag- рельефном  
электроде из  
расплава щелочи**



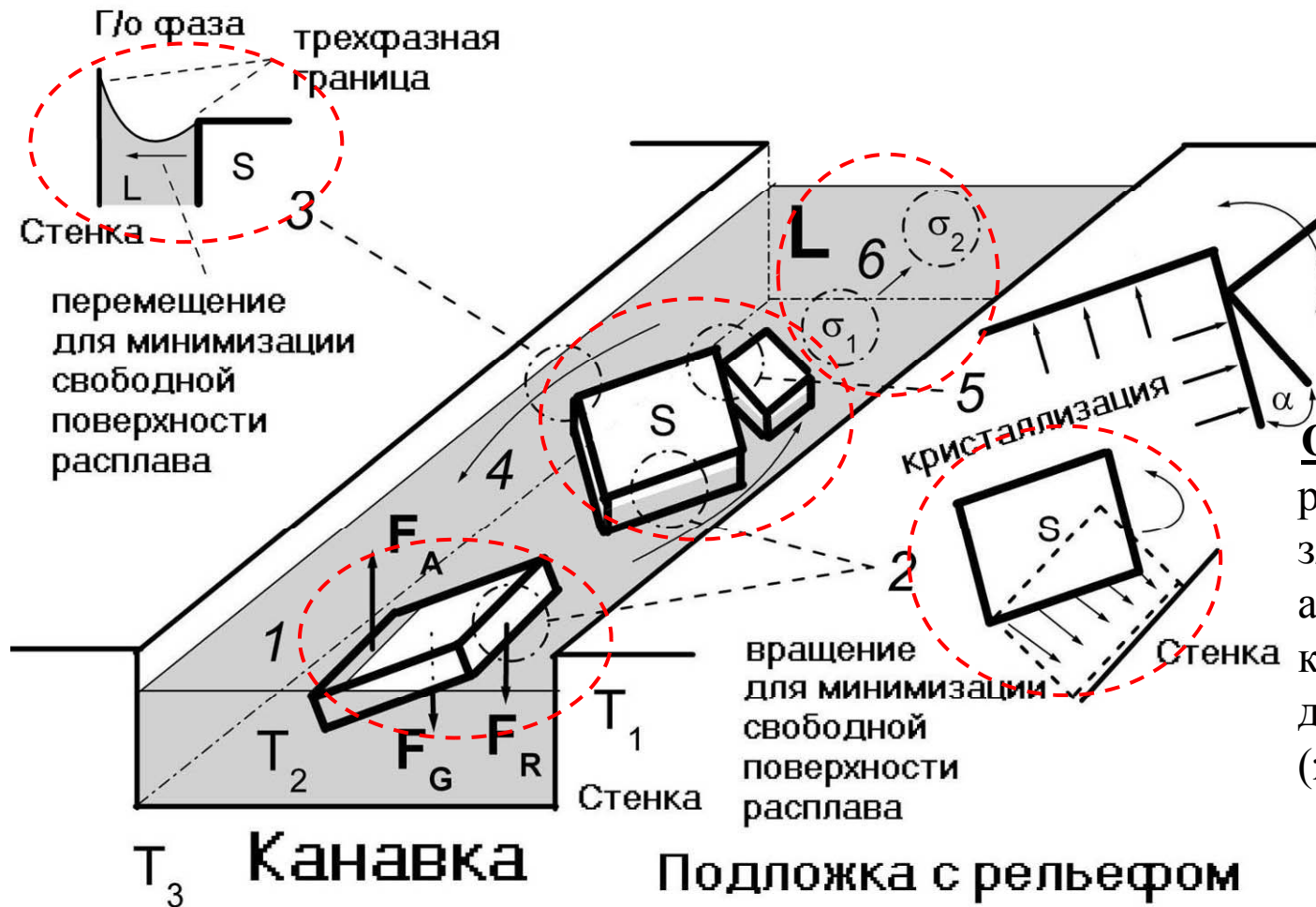
$T_c \sim 30\text{K}$



Особенности получения толстых сверхпроводящих пленок на подложках с поверхностным рельефом в различных системах

Система, фаза	Способ осаждения пленки	Габитус и размер кристаллитов	Рельеф	Симметрия	Подвижность	
					среды	кристаллитов
K-Ba-Bi-O, (K, Ba)BiO <sub>3</sub>	электрохимическое осаждение из расплава щелочи	кубические кристаллиты ~ 10-30 мкм	полосчатый или квадратная сетка ~ 100-500 мкм	соотв.	высокая	отсутствует
Y-Ba-Cu-O, YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	пропитка расплавом слоя фазы Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	пластинчатые кристаллиты ~ 100-200 мкм	полосчатый ~ 100 мкм	соотв.	средняя	средняя
Bi-Sr-Ca-Cu-O, Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	перитектический распад	игольчатые кристаллиты ~ 50-100*1000 мкм <sup>2</sup>	полосчатый ~ 100 мкм, две перпендикулярные системы канавок	соотв.	высокая	высокая

# Эффект графотекстурирования

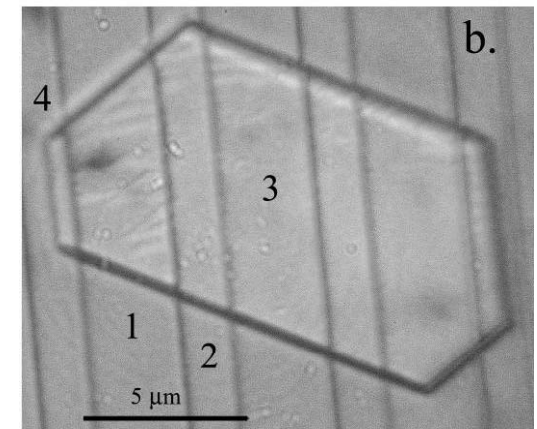
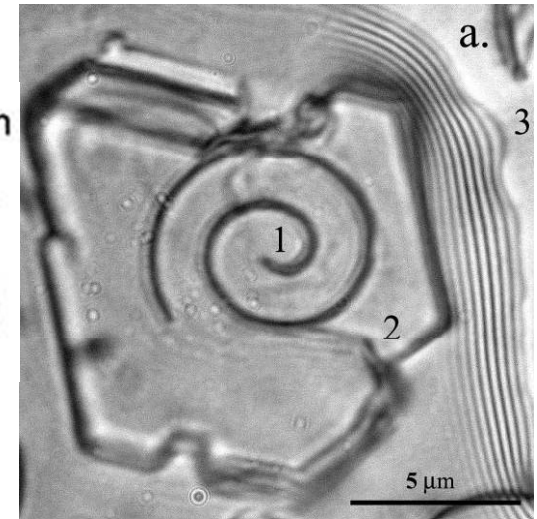
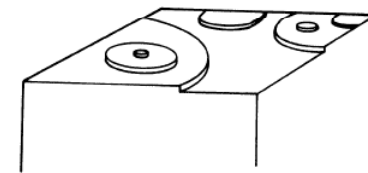
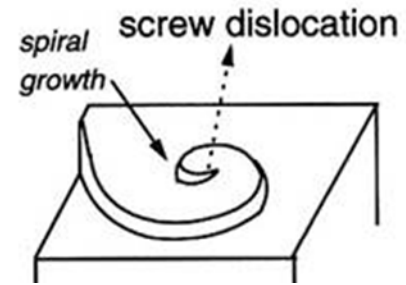
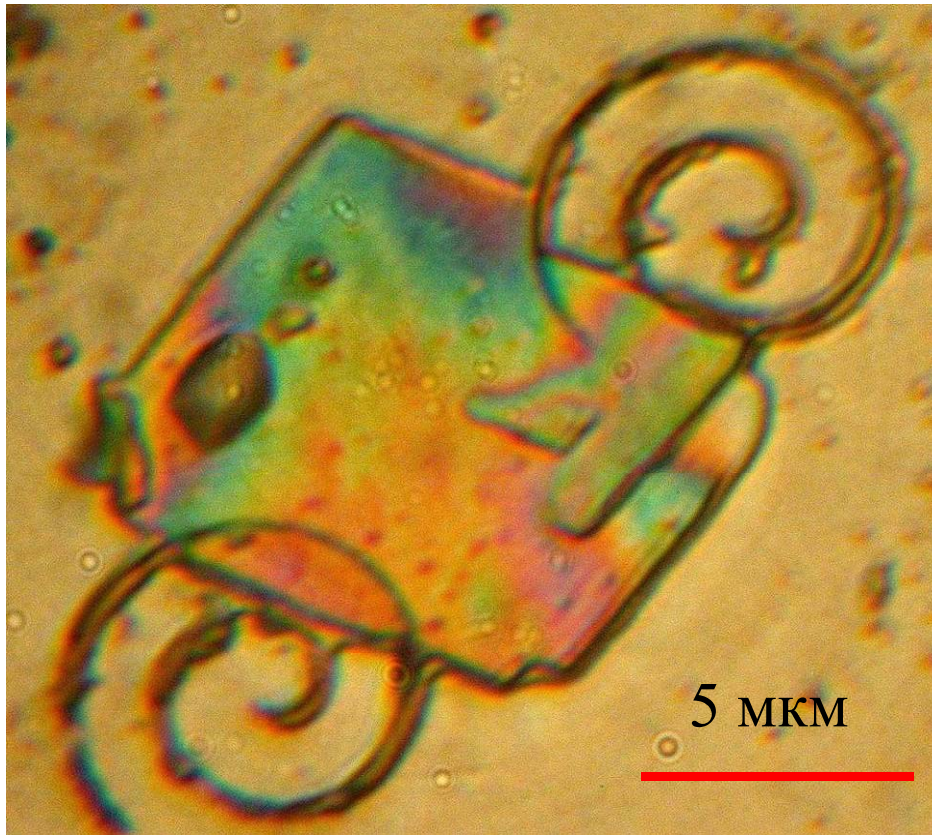


## Основные факторы:

размер, форма крист.,  
з/о, мениск, «кучность»  
ансамбля кристаллитов,  
кристаллизационное  
давление, подвижность  
(ж.ф.),...

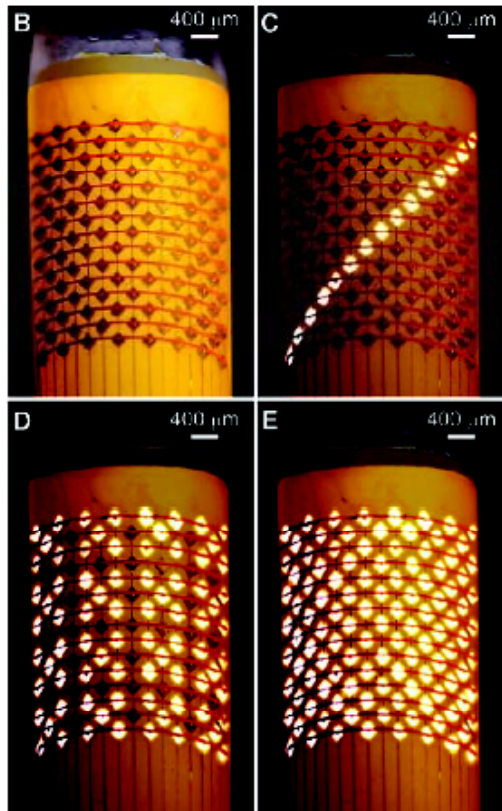
Любой участок ленты ориентирует кристаллиты одинаково →  
можно кристаллизовать ленты ЛЮБОЙ длины и образцы сложной  
формы в однородном температурном поле за один цикл

# Биокристаллизация



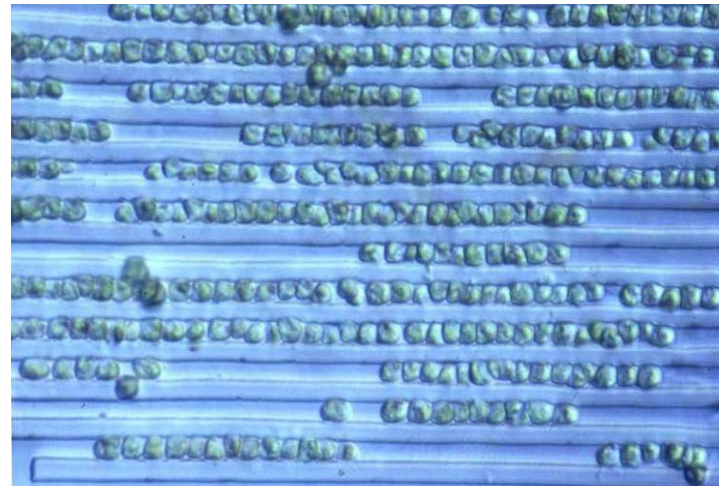
Хиральный рельеф изменяет механизм (и скорость) роста энантиомеров

# Гибридные материалы

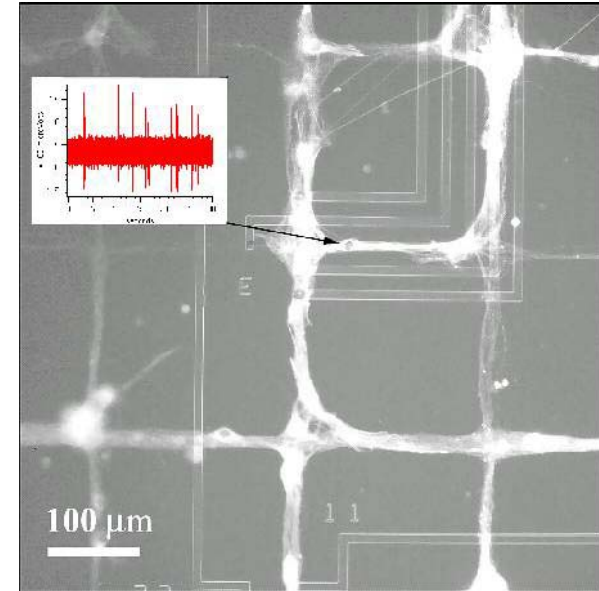


Гибкий п/п  
дисплей

Микрокапиллярная  
сенсорная «микросхема»

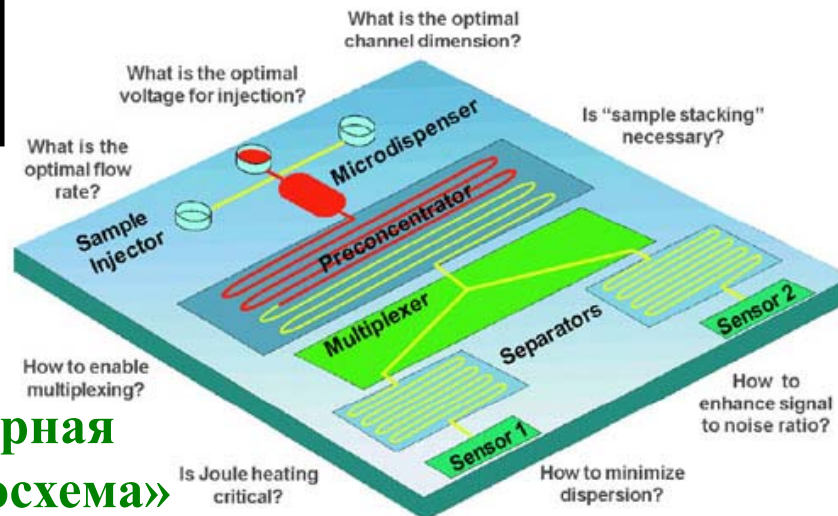


Колония бактерий

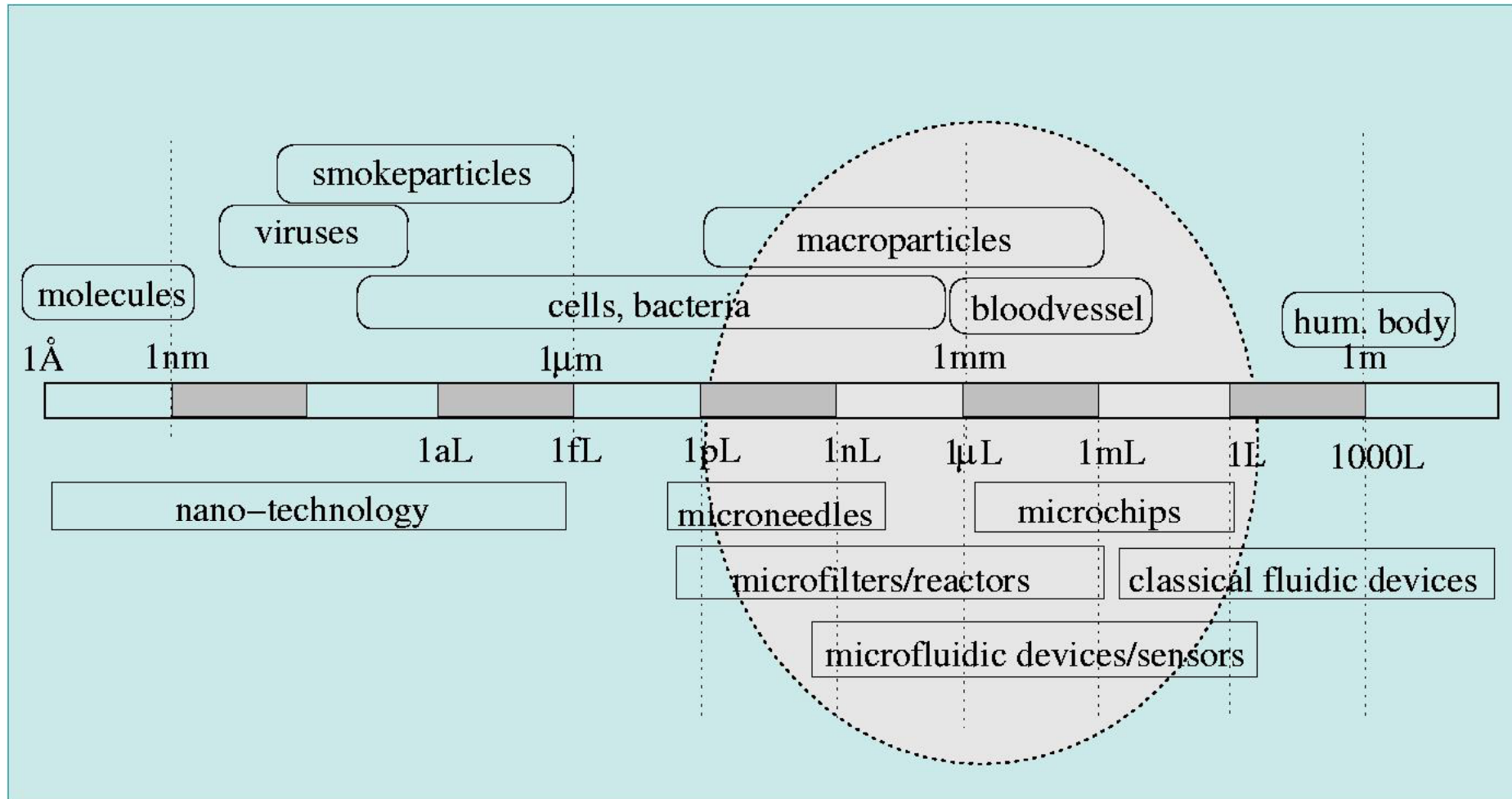


Нервные клетки,  
размноженные  
на микрорельефе  
поверхности

How Does One Successfully Build a Lab-on-a-Chip?



# Микрофлюидика

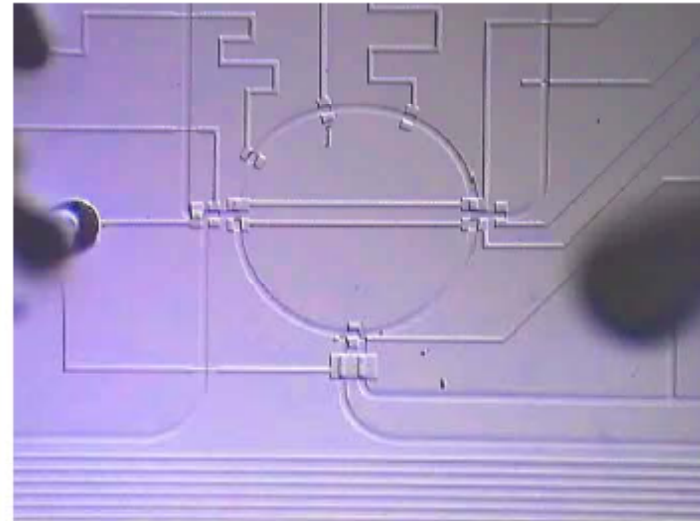


- **Idea: a whole biology lab on a single chip**

- Input/output
- **Sensors:** pH, glucose, temperature, etc.
- **Actuators:** mixing, PCR, electrophoresis, cell lysis, etc.

- **Benefits:**

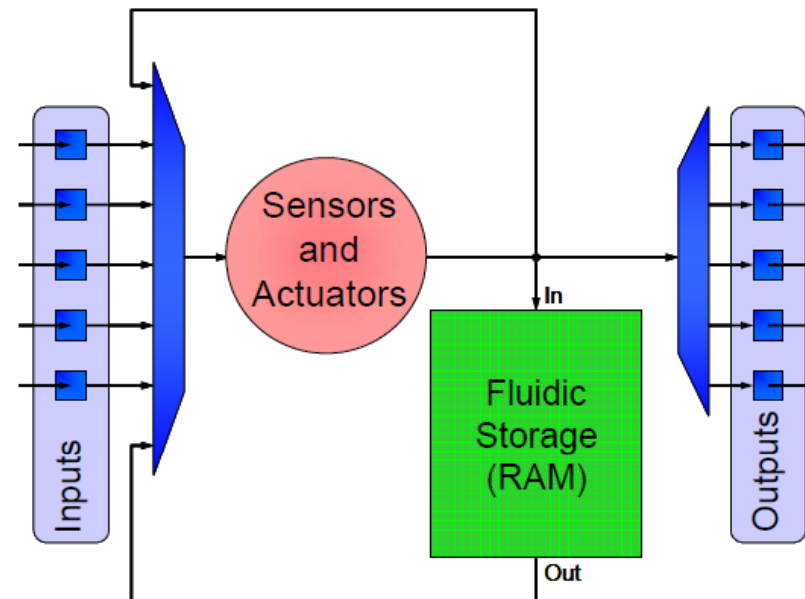
- Small sample volumes
- High throughput
- Geometrical manipulation



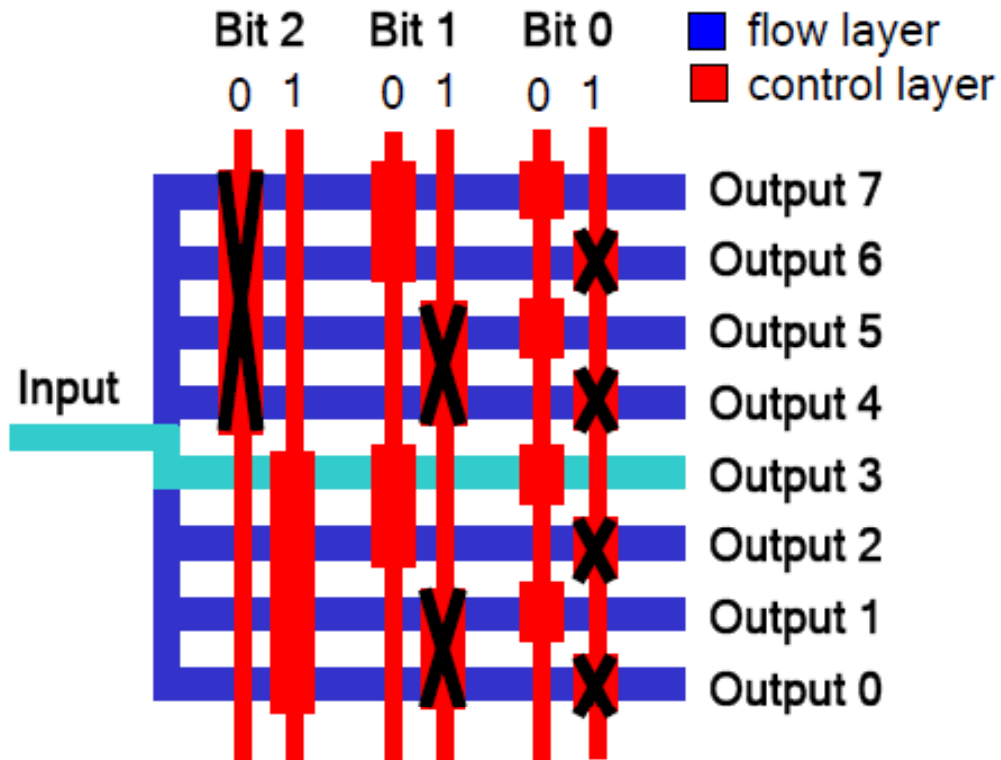
1 mm 10x real-time

- **Applications:**

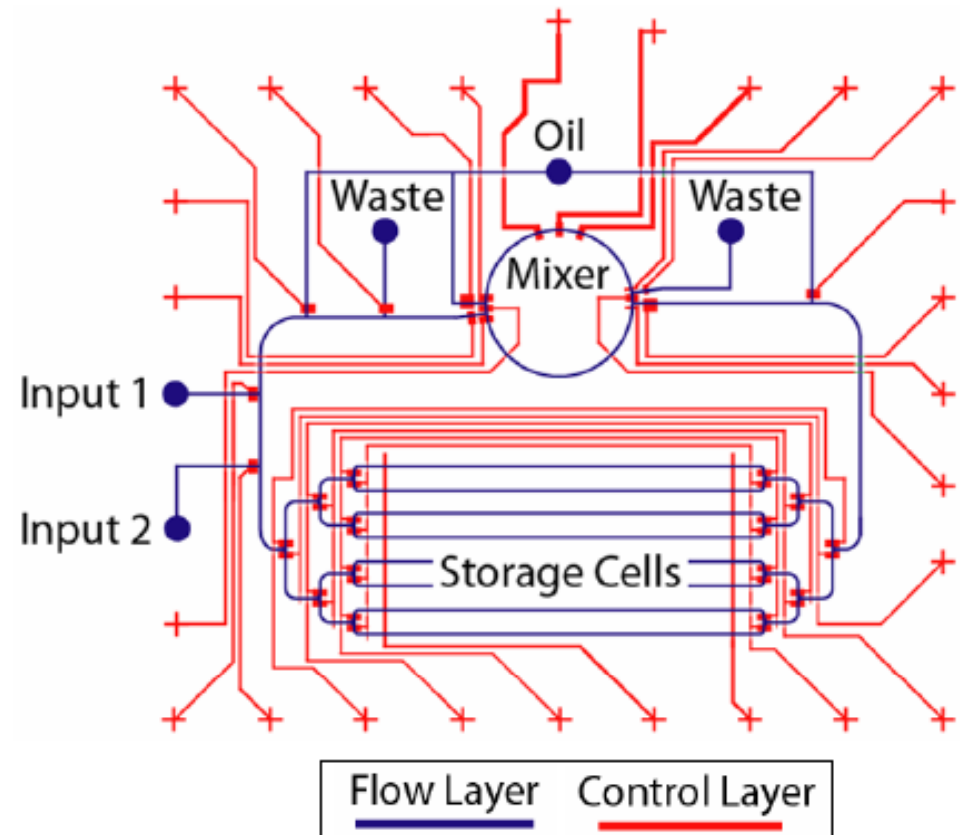
- Biochemistry
- Cell biology
- Biological computing



# Логика

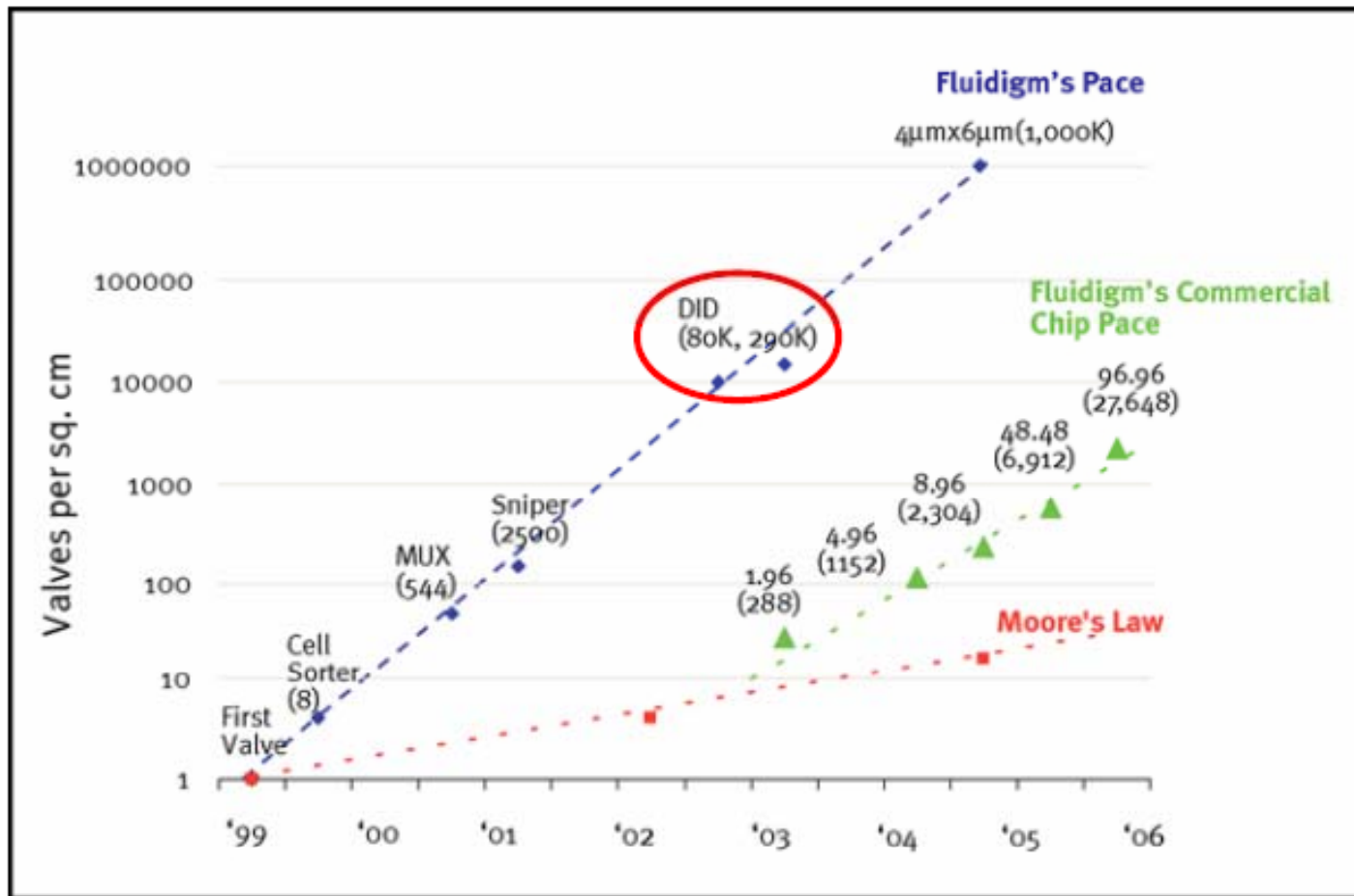


Example: select 3 = 011



# Увеличение плотности элементов

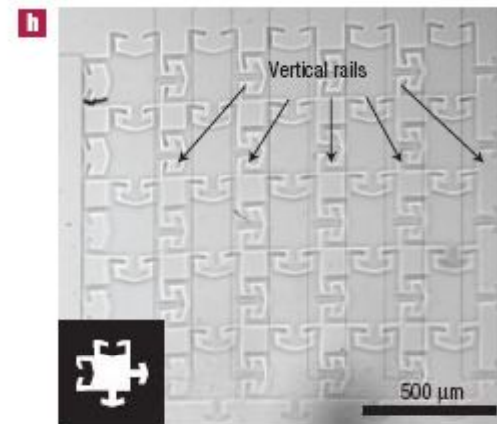
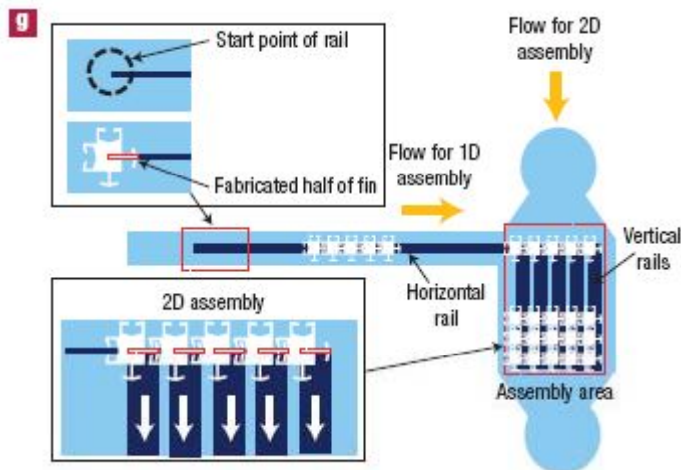
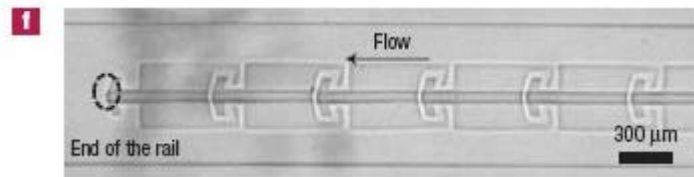
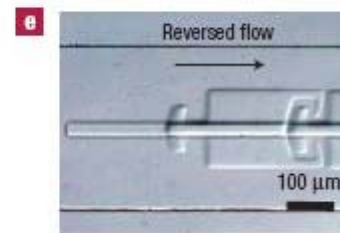
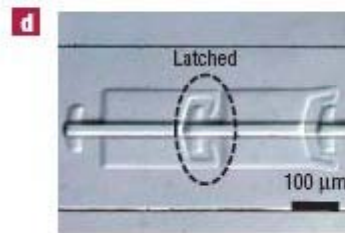
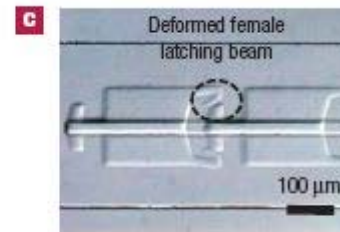
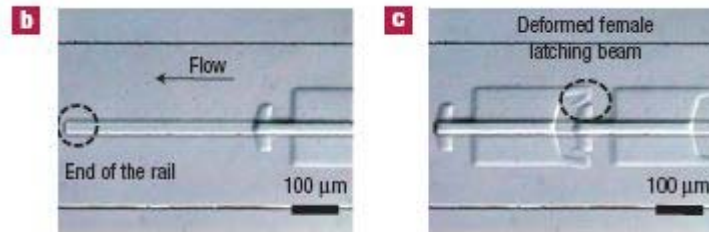
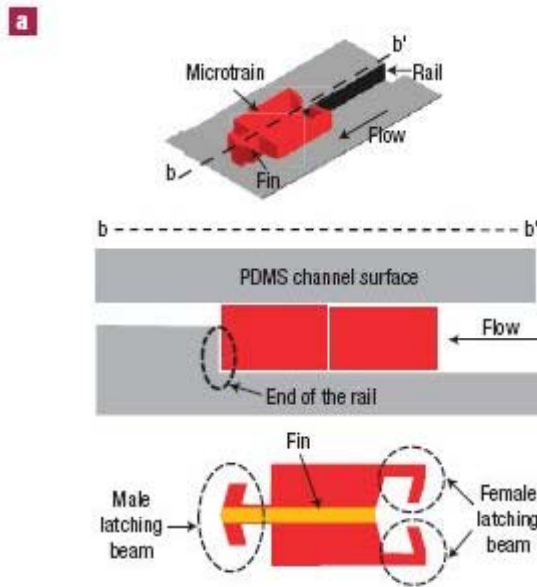
## Moore's Law of Microfluidics: Valve Density Doubles Every 4 Months



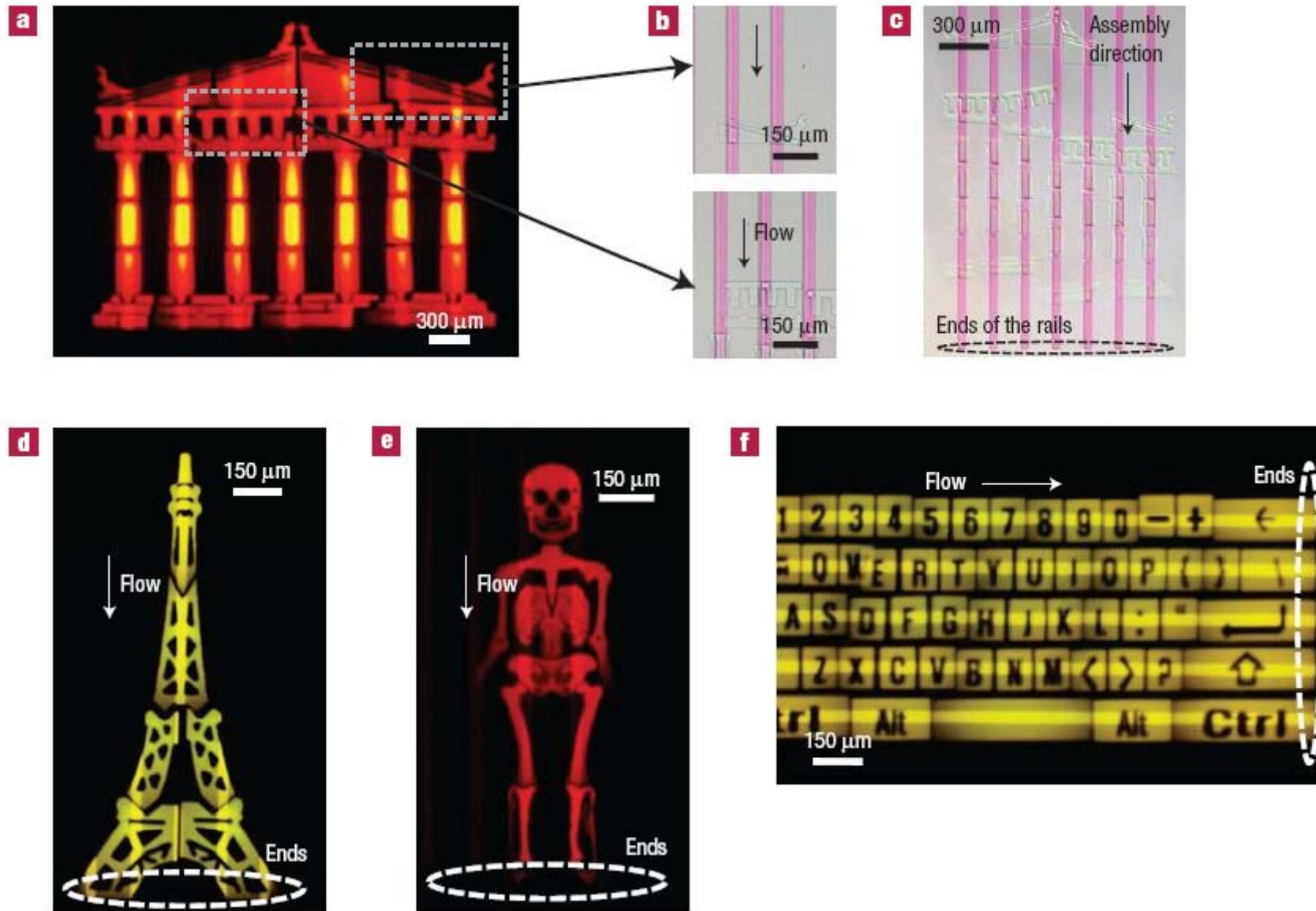
Source: Fluidigm Corporation ([http://www.fluidigm.com/images/mlaw\\_lg.jpg](http://www.fluidigm.com/images/mlaw_lg.jpg))



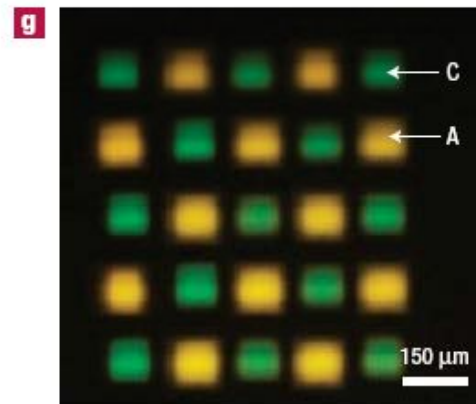
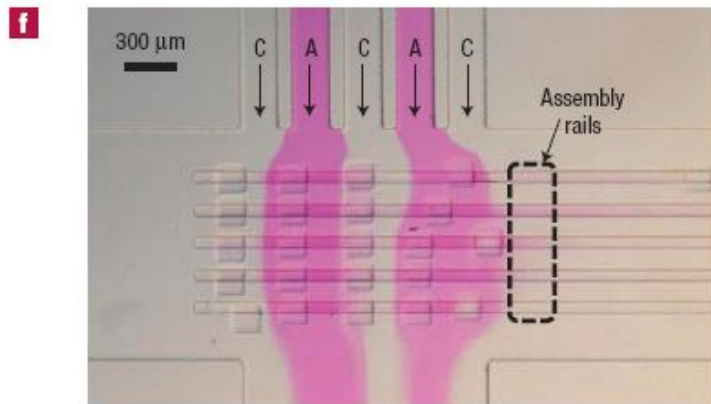
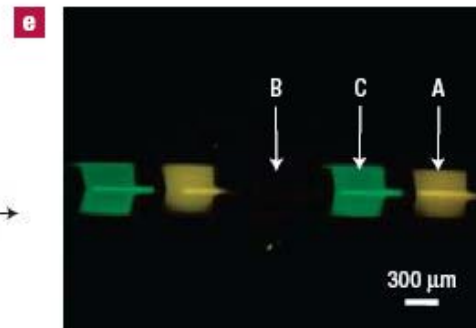
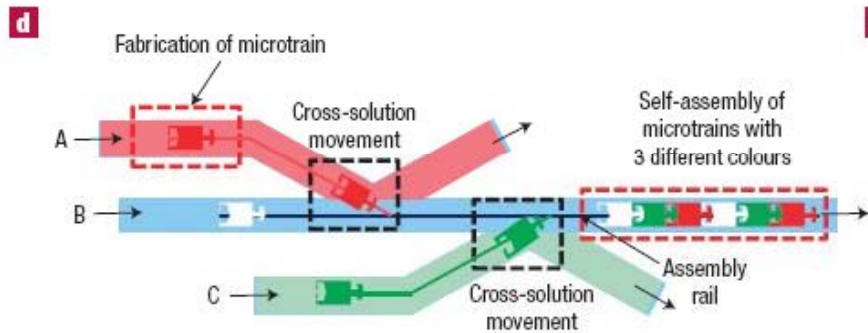
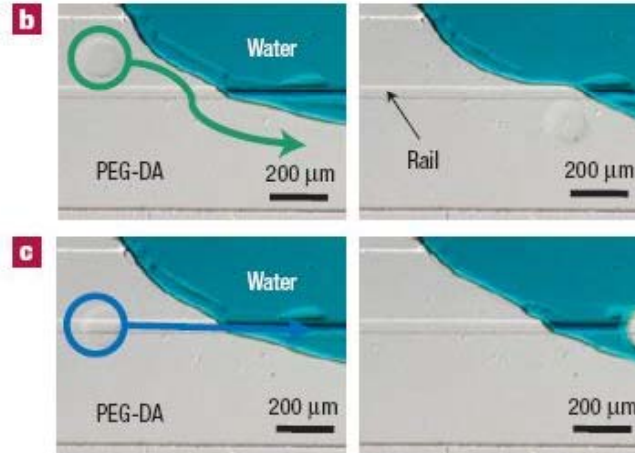
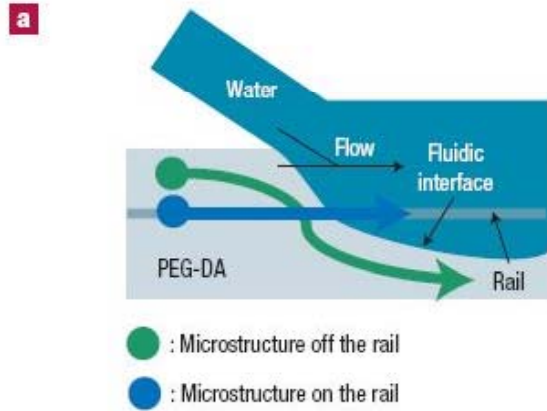
# Микрожидкостная самосборка



Управляемая самосборка микрозащёлок. а) Принципиальная схема устройства. b-e) Принцип работы подобного рода защёлок. f) Микрофотография ленты, составленной из соединенных «микропоездов». g) Схема устройства для получения двумерного массива 5x5. h) Микрофотография полученного 2D массива.

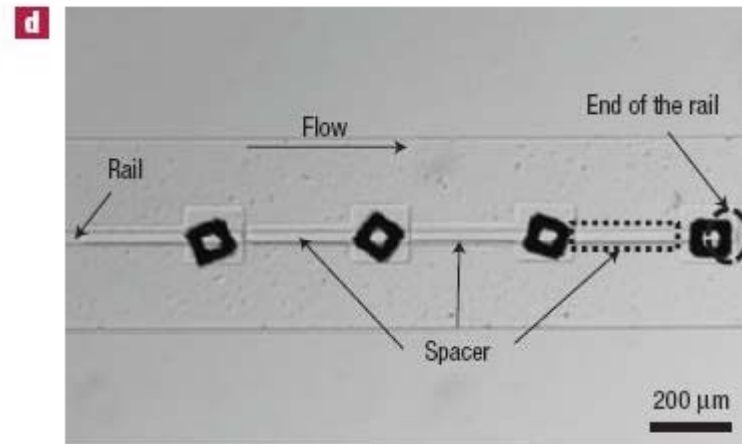
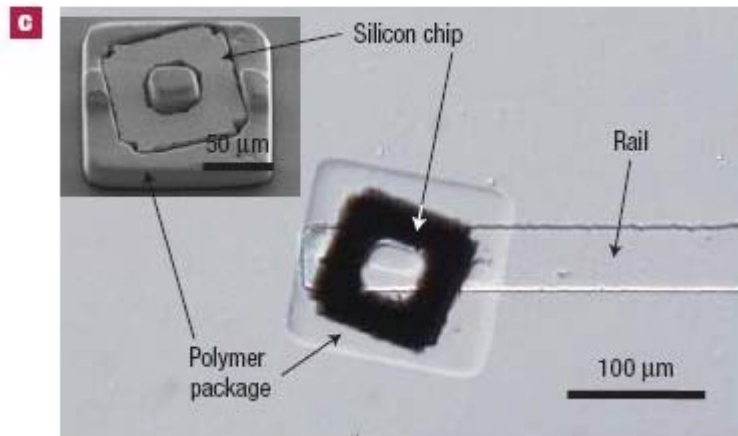
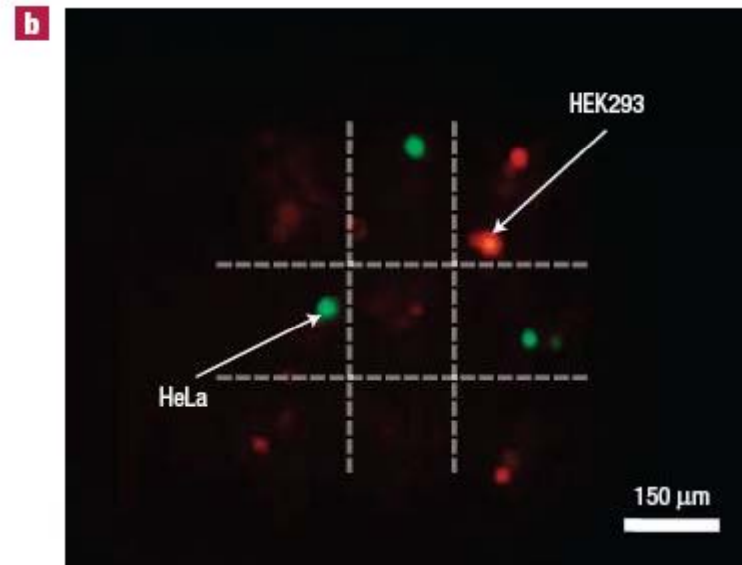
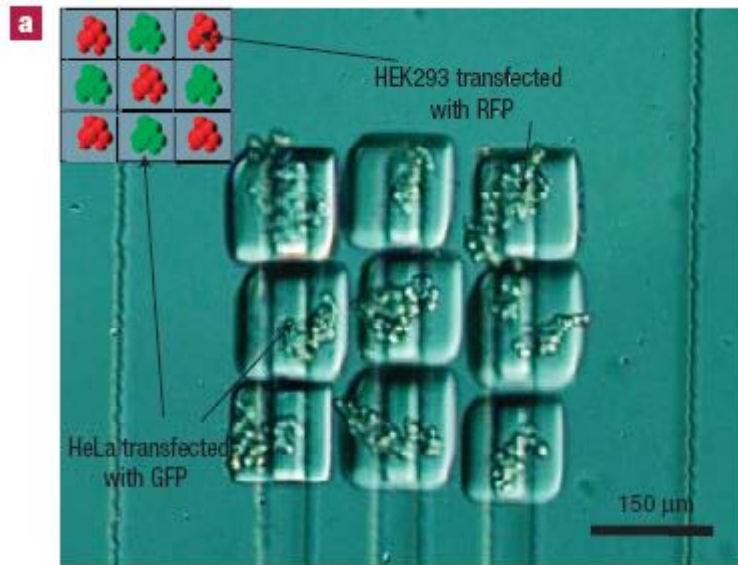


Самосборка сложных фигур на микропоточковых направляющих. а-в) Греческий храм и его процесс самосборки (37 микроструктур). d) Эйфелева башня. е) Скелет. f) Клавиатура компьютера (68 «кусочков»).



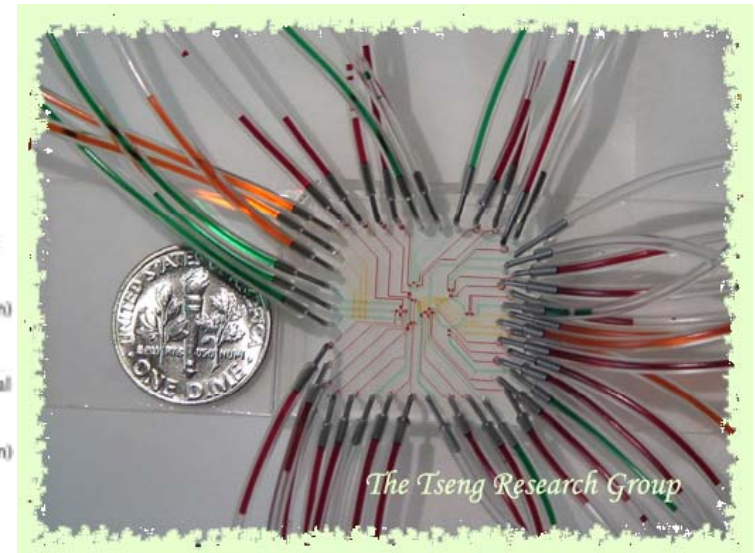
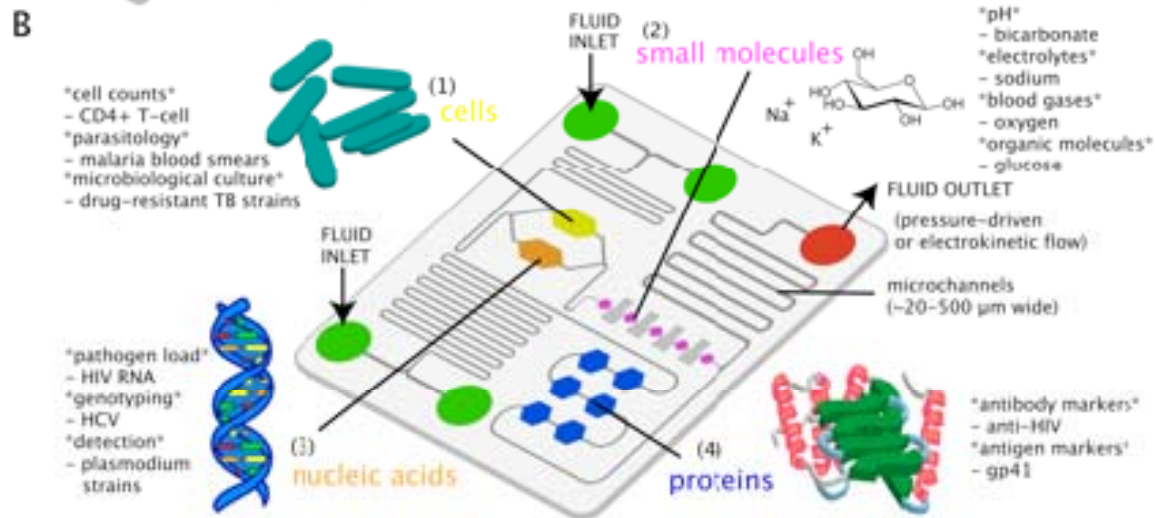
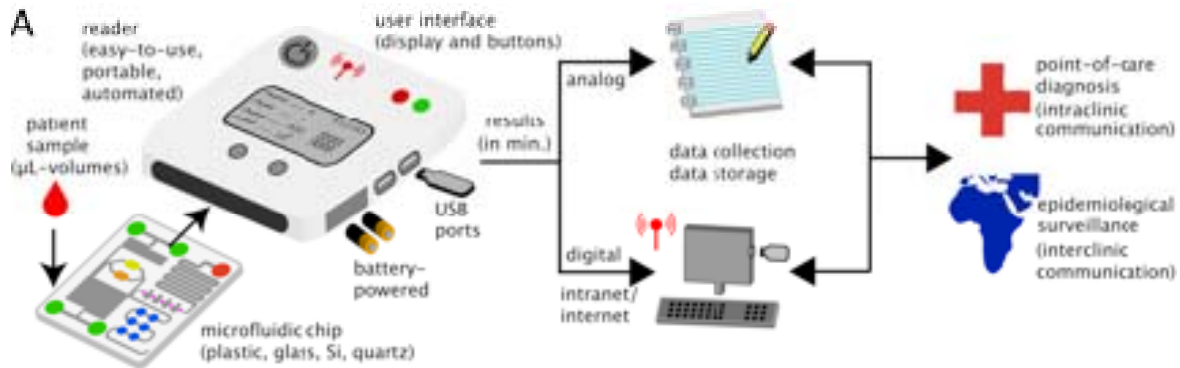
Самосборка объектов, состоящих из разнородных частей, с использованием скрещивающихся потоков.

а) Принципиальная схема движения объекта в данной системе. б-с) Микрофотографии, подтверждающие правильность выдвинутого предположения о движении частиц. д) Схема процесса сборки сложных систем с помощью описанного подхода. е) Флуоресцентная микрофотография 1D массива. ф) Процесс создания 2D массива из частиц различного сорта. г) Флуоресцентная микрофотография 2D массива.

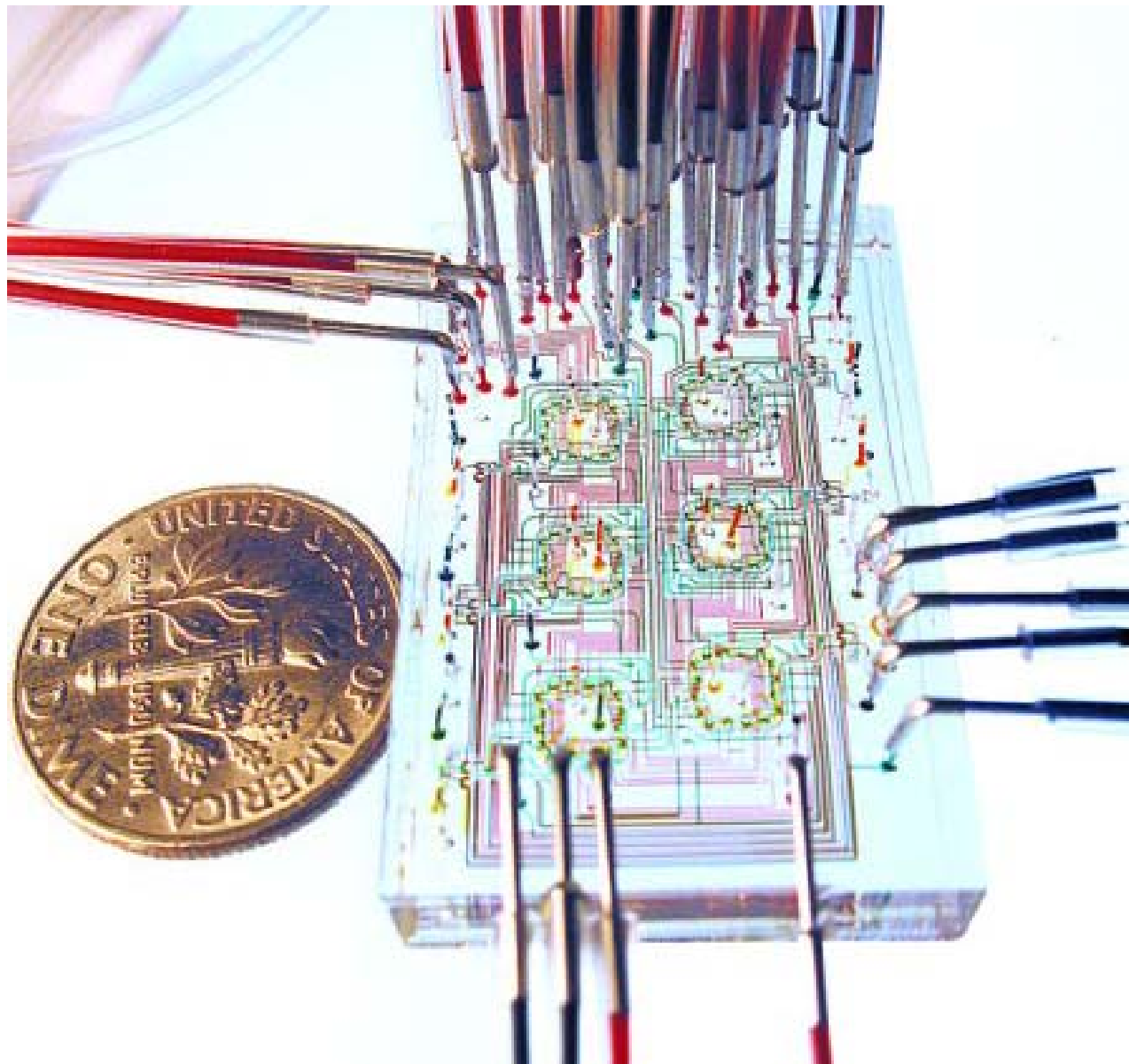


Непосредственное применение данной технологии для клеточной инженерии и упаковки микрочипов. а-б) Прямое и флуоресцентное изображение собранного массива 3x3 из двух видов живых клеток. с-d) Упаковка микрочипов, размеры которых 100x100 микрон. Данный вид упаковки может быть применён при создании LED-панелей для равномерного и яркого освещения (например, в операционных, школах, квартирах).

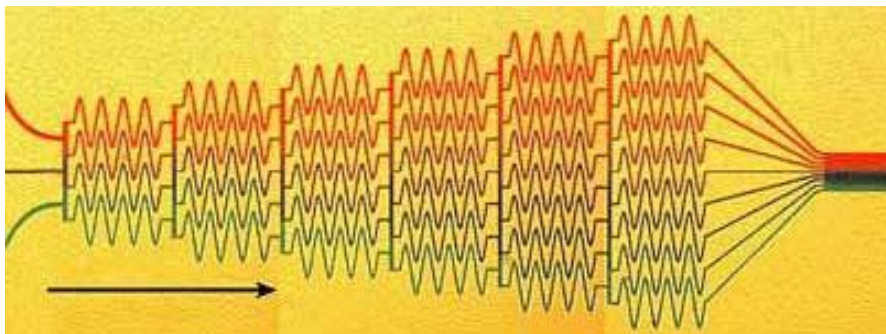
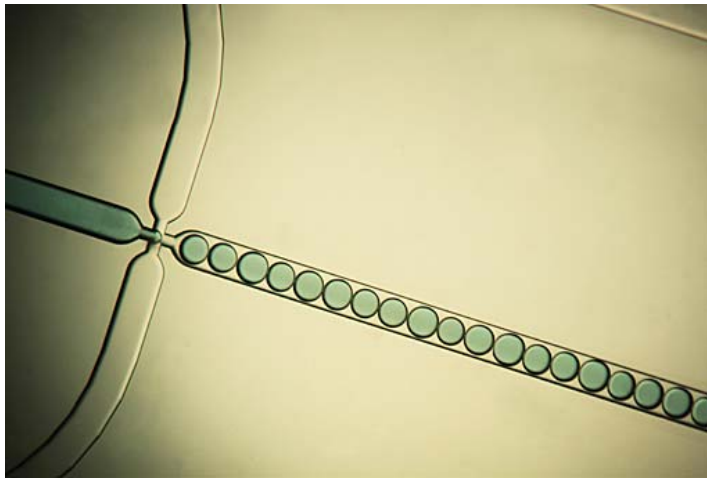
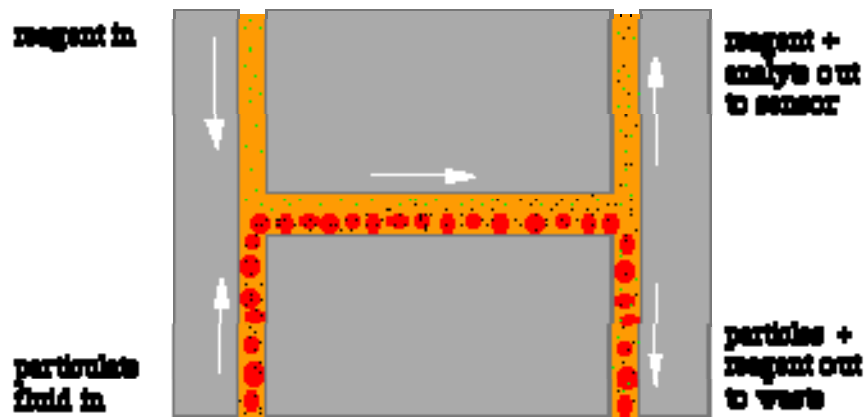
# Биологические микрочипы



# Микрожидкостной компьютер?



# Применения



- DNA analysis
- Genomics
- Drug screening
- Nano particles synthesis
- Protein crystallisation
- Drug delivery
- Clinical diagnostics
- Environmental testing
- Biosensors
- Cell-based systems
- Printing
- Electro-osmotic micro pumps
- Chip-based capillary electrophoresis
- Micro fuel cell hydrogen generation
- MEMS
- Computing systems