(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104272451 B
(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201380021135.X

(22)申请日 2013.04.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104272451 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(30)优先权数据
1207463.9 2012.04.30 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2013/053266 2013.04.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/164741 EN 2013.11.07

(73)专利权人 国际商业机器公司
地址 美国纽约阿芒克

(72)发明人 U·T·迪里格 F·霍尔兹纳
A·W·诺尔 W·H·里斯

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 王茂华

(51)Int.Cl.
H01L 21/768(2006.01)

(56)对比文件
CN 102020241 A,2011.04.20,
WO 2010/108957 A1,2010.09.30,
FR 2930901 A1,2009.11.13,

审查员 温菊红

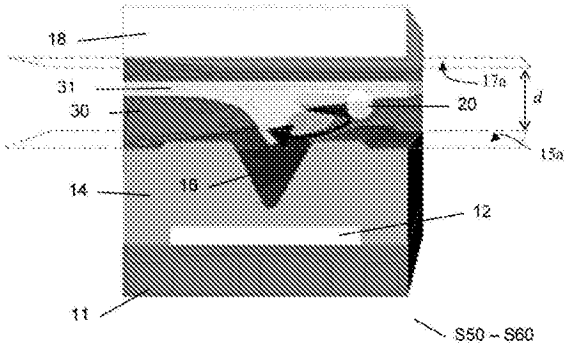
权利要求书2页 说明书13页 附图7页

(54)发明名称

用于定位具有纵横比的纳米对象的方法和装置

(57)摘要

本发明特别涉及用于在表面上定位纳米对象(20)的装置和方法。该方法包括:提供(S10-S50)包括面对面的第一表面(15)和第二表面(17)的两个表面(15、17),其中所述两个表面的至少一个表面展现具有在纳米级尺寸的一个或者多个定位结构(16、16a);以及在所述两个表面之间的所述纳米对象的离子液体悬浮物(30),所述悬浮物包括两个双电层,每个所述双电层被形成在与所述两个表面的相应表面的界面处,所述两个表面的所述电表面电荷具有相同符号;以及根据由所述两个表面的所述电荷产生的势能(31)使(S60)在所述悬浮物中的纳米对象(20)定位,并且根据所述定位结构通过向所述第一表面偏移所述势能的最小值(32)而在所述第一表面上沉积(S70)所述纳米对象的一个或者多个纳米对象。



CN 104272451 B

1.一种用于在表面上定位纳米对象(20)的方法,所述方法包括:

提供(S10-S50):

包括面对面的第一表面(15)和第二表面(17)的两个表面(15、17),其中所述两个表面的至少一个表面展现具有在纳米级尺寸的一个或者多个定位结构(16、16a);以及

在所述两个表面之间的所述纳米对象的离子液体悬浮物(30),所述悬浮物包括两个双电层,每个所述双电层被形成在与所述两个表面的相应表面的界面处,所述两个表面的电表面电荷具有相同符号;以及

根据由所述两个表面的所述电荷产生的势能(31)使(S60)在所述悬浮物中的纳米对象(20)定位,并且根据所述定位结构通过向所述第一表面偏移所述势能的最小值(32)而在所述第一表面上沉积(S70)所述纳米对象的一个或者多个纳米对象。

2.根据权利要求1所述的方法,其中沉积所述纳米对象包括减小(S70)所述表面之间的距离(d),由此所述势能的最小值(32)被朝向所述第一表面偏移。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述距离被减小到小于200纳米。

4.根据权利要求2所述的方法,其中所述距离被减小到小于100纳米。

5.根据权利要求1所述的方法,其中提供的所述两个表面被设计为具有非对称电荷,由此所述两个表面的每一个表面展现相同电荷符号并且所述第二表面具有比所述第一表面更高的电荷。

6.根据权利要求1所述的方法,其中:

提供的所述纳米对象(20)具有纵横比;

提供的所述一个或者多个定位结构包括平行于所述第一表面的平均平面(15a)或者所述第二表面的平均平面(17a)延伸的一个或者多个槽(16,16a);以及

根据所述势能使纳米对象定位进一步包括根据所述势能使所述纳米对象定向。

7.根据权利要求6所述的方法,其中,所述纵横比高于2:1。

8.根据权利要求6所述的方法,其中,所述纵横比高于5:1。

9.根据权利要求1所述的方法,其中提供的所述第一表面(15)是可移除材料层(14)的表面,所述可移除材料层(14)设置在衬底(11)上。

10.根据权利要求9所述的方法,其中所述可移除材料层包括聚合物。

11.根据权利要求9所述的方法,其中所述可移除材料层包括聚苯二醛。

12.根据权利要求9所述的方法,其中所述方法进一步包括在提供表面之前,通过热扫描探针光刻技术在所述可移除材料层中产生(S40)所述定位结构。

13.根据权利要求9至12中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括,在沉积所述纳米对象之后,移除(S90)所述可移除材料以向所述衬底转移沉积在所述第一表面上的一个或者多个纳米对象。

14.根据权利要求13所述的方法,其中移除所述可移除材料包括蒸发(S40)所述可移除材料,其中所述可移除材料层包括聚合物,所述聚合物在高于所述聚合物的上限温度的温度被蒸发。

15.根据权利要求14所述的方法,其中所述可移除材料是聚合物。

16.根据权利要求13至15中任一项所述的方法,进一步包括,在移除所述可移除材料之后,在所沉积的纳米对象的顶部提供(S100)新材料层并且重复如下步骤:提供(S20-S50)所

述两个表面和所述离子液体悬浮物;使(S60)纳米对象定位;以及沉积(S70),其中所述两个表面现在包括作为新第一表面的所述新材料层的表面。

17.根据权利要求9至12以及14至15中的任一项所述的方法,进一步包括,在提供所述表面之前,向所述衬底上沉积(S20)所述可移除材料。

18.根据权利要求17所述的方法,其中沉积所述可移除材料包括向所述衬底上旋涂(S20)聚苯二醛薄膜。

19.根据权利要求17或18中任一项所述的方法,其中沉积所述可移除材料包括,向所述衬底以及所述衬底上的电极或焊盘(12)之类的一个或者多个预先存在的结构二者上,沉积(S20)所述可移除材料。

20.根据权利要求1至12、14至15以及18中的任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括向所述两个表面之间的间隙中和/或从所述两个表面之间的间隙拖动(S80)基于水的悬浮物的所述纳米对象的悬浮物。

21.根据权利要求20所述的方法,其中,所述间隙小于200纳米。

22.根据权利要求20所述的方法,其中拖动通过毛细管力和/或电泳力进行。

23.根据权利要求1至12、14至15以及18中的任一项所述的方法,其中沉积包括减小(S70)所述表面之间的距离(d),由此所述势能的最小值(32)被朝向所述第一表面偏移,并且其中减小所述表面之间的距离包括相对于所述第二表面垂直于所述两个表面的一个表面的平均平面(15a、17a)移动所述第一表面。

24.根据权利要求23所述的方法,其中所述第二表面包括所述定位结构(16a)。

25.根据权利要求1至12、14至15以及18中的任一项所述的方法,其中提供的所述第二表面相对于所述第一表面是倾斜的,并且其中沉积包括减小(S70)所述表面之间的距离(d),由此所述势能的最小值(32)被朝向所述第一表面偏移,其中减小所述距离包括平行于所述第一表面的平均平面相对于所述第二表面移动所述第一表面。

26.一种被适配用于执行任一前述权利要求所述的方法的装置(100),包括:

面对面的两个表面(15、17):第一表面和第二表面,其中所述两个表面的至少一个表面具有在纳米级尺寸的定位结构;

在所述两个表面之间的纳米对象(20)的离子液体悬浮物(30),所述悬浮物包括两个双电层,每个所述双电层被形成在与所述两个表面的相应表面的界面处,所述两个表面的所述电表面电荷具有相同符号;以及

被耦合到所述第一表面和/或所述第二表面的定位装置(102-108),所述定位装置被配置为在操作时相对于所述第二表面移动所述第一表面。

用于定位具有纵横比的纳米对象的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明总体涉及用于定位纳米对象的方法和装置的领域。

背景技术

[0002] 球、棒或线等形式的纳米对象(即,尺寸在1纳米和100纳米之间的纳米级对象或纳米粒子)的受控合成已经导致了许多科学研究领域内的各种应用。自下而上的合成导致了单晶纳米粒子并且实现了多部件结构的制造。其结构特性与其自上而下制造的配对物相比通常提供颗粒的独特或优越的性能。如果相对于衬底上的相邻颗粒或其它功能结构精确放置和对准将是可能的,则例如在集成器件中的一系列应用可能就是可用的。理想地,期望的是利用在纳米粒子直径的量级(典型地为5纳米-50纳米)上的放置精确度,以高堆积密度同时获得精确放置和对准二者,这是迄今为止未解决的挑战。

发明内容

[0003] 根据第一方面,本发明体现为用于在表面上定位纳米对象的方法,该方法包括:

[0004] 提供:包括面对面的第一表面和第二表面的两个表面,其中两个表面的至少一个表面展现具有在纳米级尺寸的一个或者多个定位结构;以及在两个表面之间的纳米对象的离子液体悬浮物,悬浮物包括两个双电层,每个双电层被形成在与两个表面的相应表面的界面处,两个表面的电表面电荷具有相同符号;以及

[0005] 根据由两个表面的电荷产生的势能使在悬浮物中的纳米对象定位,并且根据定位结构通过向第一表面偏移势能的最小值而在第一表面上沉积纳米对象的一个或者多个纳米对象。

[0006] 在实施例中,沉积包括减小表面之间的距离,由此势能的最小值被朝向第一表面偏移。距离优选地被减小到小于200纳米,更优选地小于100纳米。

[0007] 有利地,提供的两个表面被设计为具有非对称电荷,由此两个表面的每一个表面展现相同电荷符号并且第二表面具有比第一表面更高的电荷。

[0008] 优选地,提供的纳米对象具有纵横比,优选地高于2:1,更优选地高于5:1;提供的定位结构包括平行于第一平面的平均平面或者第二表面的平均平面延伸的一个或者多个槽;以及根据势能使纳米对象定位进一步包括根据势能使纳米对象定向。

[0009] 根据实施例,提供的第一表面是可移除材料层的表面,可移除材料层设置在衬底上并且优选地包括诸如聚苯二醛之类的聚合物。

[0010] 优选地,方法进一步包括,在提供两个表面之前,优选地通过热扫描探针光刻技术在可移除材料层中产生定位结构。

[0011] 在优选实施例中,方法进一步包括,在沉积纳米对象之后,移除可移除材料以向衬底转移沉积在第一表面上的一个或者多个纳米对象。

[0012] 在实施例中,移除可移除材料包括蒸发可移除材料,其中可移除材料优选地是聚合物,聚合物在高于该聚合物的上限温度的温度被蒸发。

[0013] 优选地，方法进一步包括，在移除可移除材料之后，在沉积的纳米对象的顶部提供新材料层并且重复如下步骤：提供两个表面和离子液体悬浮物；使纳米对象定位；以及沉积，其中两个表面现在包括作为新第一表面的新材料层的表面。

[0014] 在实施例中，方法进一步包括，在提供表面之前，向衬底上沉积可移除材料，并且沉积可移除材料优选地包括向衬底上旋涂聚苯二醛薄膜。

[0015] 在变型中，沉积可移除材料包括，向衬底以及衬底上的诸如电极或焊盘之类的一个或者多个预先存在的结构二者上，沉积可移除材料。

[0016] 优选地，方法进一步包括，向两个表面之间的间隙中和/或从两个表面之间的间隙拖动例如基于水的悬浮物的纳米对象的悬浮物，间隙优选地小于200纳米，并且其中拖动优选地通过毛细管力和/或电泳力进行。

[0017] 根据实施例，沉积纳米对象包括减小表面之间的距离，由此势能的最小值被朝向第一表面偏移，并且减小表面之间的距离包括相对于第二表面垂直于两个表面的一个表面的平均平面移动第一表面，并且其中第二表面优选地包括定位结构的一个或者多个定位结构。

[0018] 优选地，提供的第二表面相对于第一表面是倾斜的，并且沉积纳米对象包括减小表面之间的距离，由此势能的最小值被朝向第一表面偏移，其中减小距离包括平行于第一表面的平均平面相对于第二表面移动第一表面。

[0019] 根据另一方面，本发明体现为被适配用于执行根据上面实施例的任何一个实施例的方法的装置，该装置包括：

[0020] 面对面的两个表面：第一表面和第二表面，其中两个表面的至少一个表面具有在纳米级尺寸的定位结构；

[0021] 在两个表面之间的纳米对象的离子液体悬浮物，悬浮物包括两个双电层，每个双电层被形成在与两个表面的相应表面的界面处，两个表面的电表面电荷具有相同符号；以及

[0022] 被耦合到第一表面和/或第二表面的定位装置，该定位装置被配置为在操作时相对于第二表面移动第一表面。

[0023] 现将通过非限制性的示例并参照附图来描述体现本发明的方法和装置。

附图说明

[0024] 图1至图6是示出根据实施例的用于定位纳米对象的方法的步骤的示意性3D视图；

[0025] 图7是示出根据实施例的纳米对象定位方法的步骤的精确顺序的流程图；

[0026] 图8至图10是如在实施例中可获得的纳米对象实现示例的示意性3D视图；

[0027] 图11是适用于实现根据实施例的方法的装置的示例；

[0028] 图12示出两个图，示出：如在实施例中涉及的在两个非对称电荷表面(顶部)之间的估计静电势，以及根据接近距离(底部)变化的势垒；以及

[0029] 图13和图14是示出如在图1至图6的方法的变型中所涉及的步骤的示意性3D视图。

[0030] 为如下描述的清楚起见，附图被特意选择为计算机辅助设计的3D视图。为了简明，未附上实验图像和结果；它们将被发表在随后的科学出版物中。

具体实施方式

[0031] 本发明人已经构思了能够在选择的目标衬底上的期望位置处精确定向并放置(带电的)纳米对象的新方法。本方法仅依靠限制表面和液体、可能还有粒子的电荷，这允许范围从微米长的纳米线一路下降到DNA和蛋白质的广范围粒子的放置。更具体而言，粒子可能是中性的或带电的电介质或金属等等。这些方法有利地通常应用于高纵横比的如纳米线的纳米粒子，打开了一种利用这些复杂的自下而上派生的对象的功能的方式。它们可以与实现了器件集成的衬底上的现有结构对准。该方法并行工作并且可以获得高吞吐量值。此外，定位步骤可以在已经组装的项的顶部被重复以建立复杂的三维(或者3D)功能电路。

[0032] 如下描述被构造如下。首先，描述总体实施例和高级变型(第1节)。下一节论述了特定实施例(第2节)。随后讨论应用(第3节)。装置的特定示例是第4节的主题。最后，在第5节论述了技术实现细节。

[0033] 1.总体实施例及高级变型

[0034] 总体参照图1至图7并且具体地参照图3，首先描述本发明的一个方面，该方面关注于用于在表面上在期望位置并且可能地以期望方向定位纳米对象20。

[0035] 首先使用两个表面15、17，即面对面放置的第一表面15和第二表面17。所述表面的至少一个表面(例如表面15)展现了定位结构16。在变型中，可以为其它表面17或者两个表面提供这种结构。所述定位结构具有在纳米级的尺寸，即，其至少一个特征尺寸(例如，直径或主要长度)在1纳米和100纳米之间。

[0036] 第二，纳米对象的离子液体悬浮物30被限制在表面15和表面17之间。离子液体例如可以是基于水的悬浮物，被拖进表面15和表面17之间的间隙。该间隙优选地小于200纳米。拖动液体例如可以通过毛细管力和/或电泳力来执行。在各种变型中，可以在所述两个表面之间挤压液体微滴，等等。

[0037] 重要的是，表面和液体被设计为使得悬浮物包括两个双电层(或EDL，也称作双层)。EDL的每个EDL在具有相应表面的界面处被形成。由于涉及的两个表面液体界面，出现两个EDL系统。EDL本身是已知的，并且在过去十年中是许多研究论文的主题。当被放置为与液体接触时，EDL出现在对象(固体对象或粒子，或者甚至是液体微滴)的表面处。“双层”是指靠近对象表面的两个平行电荷层。第一层指包括由于表面与液体之间的一系列化学相互作用而被直接吸附到对象上的表面电荷(或正或负)。第二(扩散)层包括对第一层作出反应而出现的离子。这些离子电屏蔽第一层并经由库仑力被吸引到表面电荷。不是被牢固地锚定到第一层，第二层是扩散的(并且因此被称为扩散层)：其包括的自由离子在电吸引和热运动二者的影响下在液体中移动。因此第二层指液体。

[0038] 因此，表面15和表面17均呈现出表面电荷，即相应EDL的“第一”层被充电。也是重要的是，表面的每个表面展现相同的电荷符号。优选地，电荷是非对称的，即第二表面17比第一表面15具有更高的电荷。作为结果，在悬浮物中的纳米对象通过悬浮物中的电荷被稳定(或通过熵/电效应至少与之进行交互)并且也因此可以“被充电”。因此它们不应该在两个表面的任何一个表面上沉积。实际上，如在悬浮物中的纳米对象所经受的由表面的电荷导致的势能典型地应该超过该对象的热能并且因此防止其沉积。注意，不带电的粒子会干扰负责电势的建立的离子云。因此由于熵的原因，介电粒子也经受到力。因此，本方法也致

力于介电粒子，如之前所触及的。

[0039] 更详细地，粒子所经受的势能从带电表面及(含有离子的)液体与其的反应产生。该电势本质上控制纳米对象。离子浓度确定电势的范围，也就是，其到达液体中有多远。可以通过将带电的表面活性剂加入到离子溶液来获得/提炼纳米对象的电荷，其将在粒子周围自组装并提供电荷。纳米对象(即粒子)也可以通过在粒子表面上共价附着带电分子(即金上的硫醇或SiO_x表面上的硅烷)被化学地改性。这种分子的电荷例如可以通过控制水溶液的如可能是表面的电荷等等的pH值被改性。

[0040] 在悬浮物中的纳米对象应该根据从表面电荷产生的势能自发定位(及可能定向)。该势能具有非平面的轮廓，其形状主要由定位结构确定。在图3至图4中示出了估计的势能轮廓表面31。附图标记32表示势能的最小值。

[0041] 最后，可以根据定位结构通过朝向第一表面偏移势能的最小值32而在第一表面上沉积纳米对象。即，应用力场，其允许纳米对象克服由第一表面(即更低电荷表面)所施加的静电势垒。作为结果，根据定位结构在第一表面上沉积粒子。在沉积之前及在沉积期间，粒子调整其位置和定向。

[0042] 现更具体地参照图4：在实施例中，应用所述力场最具体地通过减小表面之间的距离实现。如在图3至图4中示意性地描绘，距离d也相应被减小到d'，其中d'<d。如将如下更详细解释的，减小距离允许降低势垒，即朝向第一表面15偏移电势最小值32。在变型或者除减小距离之外，表面的(非对称)电荷可以被改变，以便偏移电势最小值。

[0043] 参数数目会影响粒子所经受的电势。电势的范围由溶液中的离子浓度确定。该范围也将确定形貌特征可能确定该电势为哪个分辨率。如果范围大，那么形貌的小特征将不会反映在电势中。因此，如果范围小，电势具有更高的分辨率并且将改进放置过程的精确度。最小范围由表面之间最小可获得的分离度给出，这确保了粒子的转移。因此距离d被减小到尽可能小的值，例如200纳米以下。在一些情况下，该距离可能需要减小到小于100纳米，如稍后示例的。在这种分离距离，可以有利地使用用于拖动液体的毛细管力和/或电泳力。

[0044] 优选地，本定位方法被应用到具有纵横比的纳米对象20。在该情况下，定位结构可以是平行于表面15的平均平面15a延伸的槽16(或任何细长结构，或更具体而言反映纳米对象对称性的结构)。因此，具有纵横比的纳米对象应该根据势能(即根据槽)定位并进一步定向。如在图至图6或图8至图10中所示的，纵横比典型地应该高于2:1。事实上，可以构思高得多的纵横比，例如高于5:1或者甚至更高(纳米线)。实际上，因为高纵横比的粒子根据槽形状的电势(如在图3至图4中)被沉积，因此可能实现纵横比越高则所获得的偏差(至少在原理上)越好。因此，本方法当被应用到这种对象时更有利，与已知方案不一致。然而，可以例如对应于纳米对象的形状而提供除槽之外的定位结构。例如，定位结构可以是简单的压痕，或相反具有比槽更复杂的形状(例如，“L形”、“U形”或“T形”，等等)。甚至，它们可以被定义为在限定的几何结构中俘获两个或者多个纳米粒子。

[0045] 现更具体地参照图1：在实施例中，第一表面15是可移除材料层14的表面，可移除材料层14设置在衬底11上。可移除材料典型地是有机抗蚀剂，优选地为诸如聚苯二甲醛之类的聚合物。与可移除材料一起工作简化了上游制造过程并提供了例如在扫描探针光刻(或SPL)上下文中的结构选择及结构尺寸上的灵活性。此外，其使得可能向衬底转移被沉积

的对象以及提供沉积在之前被沉积的对象顶部上的纳米对象的附加“层”，如下面所解释的。

[0046] 材料14优选地包括聚合物链，其能够通过合适的刺激(高能的或化学改性事件、质子化等等)来解开。还有，薄膜14可以经由纳米探针52被刺激以用于触发聚合物链的解开反应。聚合物材料例如可以包括用于高能或者化学改性事件触发解开反应的聚合物链。典型地，刺激第一化学改性或者降解事件触发了解开效应(部分或者全部)。因此，图案化步骤需要包括合适的刺激，典型地通过经由探针50加热材料层14，使得在聚合物材料的聚合物链中发生合适的改性事件。探针50、52相应地应该被设计为例如连接到允许以受控的时间期间以及以受控的温度加热探针的电路。也可以构思其它刺激类型。如之前所描绘的，聚合物材料优选地包括聚-苯二甲醛。一种聚合苯二甲醛的有机催化方法被优选地例如使用二聚1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2Λ5,4Λ5-连二(磷腈)(P_2-t-Bu)磷腈基作为在存在醇引发剂时的阴离子催化剂。例如，产生的聚合物(包括相当于27 kDa的分子量的大约200个单体单元)具有低的上限温度并使用加热的探针通过选择性热解进一步促进产生永久图案的能力。利用这种材料，可以在基本上没有被施加至探针尖的压痕力或者有很小压痕力的情况下写深的图案。这最小化了对材料进行凹进或位移而产生的图案变形。因此，聚合物链可能由任意长度制成，这提供了调整诸如玻璃温度和抗溶剂性之类的材料性质方面的足够灵活性。附加的优点是不要求分子间力的微调，与具有从诸如氢键之类的二级结构要求稳定的材料不一致。

[0047] 在变型中，材料14可以包括其中分子经由分子间(非实质地共价)键交联的聚合物材料。当利用加热的探针50、52图案化聚合物材料时，这种分子可以方便解吸。所述分子的平均分子量优选地在100Da和2000Da之间，并且更优选地在150Da到1000Da的范围内，其提供了增强的解吸属性。薄膜可以经由诸如范德华力或氢键之类的分子间键进行交联。当合适地被加热的探针52被压在薄膜14的表面上并与之交互时，相互作用可能解吸一个或者多个分子。探针温度及探针暴露至表面的时间可以适当地调整，以便优化分子的解吸。

[0048] 使用本身已知的常用技术，例如通过向衬底上旋涂例如聚苯二甲醛的材料，可以将材料14沉积到衬底上。

[0049] 现参照图2，在纳米对象的沉积之前，使用可移除材料14特别提供了例如用于产生在层14中的定位结构的灵活性。获得这一效果的优选技术是热扫描探针光刻或tSPL、最近在IBM苏黎世研究实验室研发的高分辨率图案化技术。简言之，该技术利用加热的针尖局部移除具有高精度的有机抗蚀剂。可以以30纳米的间距来写密集的线并且复杂的三维浮凸结构可以被精确再现。可以在单个图案化步骤中来写浮凸结构。对于二维图案，与常用技术比，tSPL实现了20倍更快的图案化。热SPL方法可以直接产生所写的结构，在成像模式中使用相同的针尖实现了制造后的即时检查。这产生了几分钟的周转时间以产生可以使用用于随后步骤的高分辨率图案。例如，所写的结构可以用于定向及定位具有高精确度(约10纳米)的金纳米棒。所产生的轮廓仅受写针尖的形状的限制。已经写入了例如特征为60度张开角及对应于大约5纳米写入针尖的半径的尖锐底部边缘的槽。为完整起见，在半个工作日内已经写了30个区域，每个区域包括72个这种引导结构；这些被随后用于沉积实验。

[0050] 现更具体地参照示出了沉寂之后的最终步骤的图5至图6，可移除材料14此外可以有利地用于转移沉积在表面15上的纳米对象到衬底11。通过这种方式，纳米对象20可以被

沉积到若干类型的衬底11。优选地，可移除材料被蒸发。该材料典型的是聚合物；该聚合物以在例如150℃的上限温度以上的温度被蒸发。

[0051] 如前面所描绘的，一旦材料14已经被移除，即一旦对象已经被转移到衬底11，(未必相同的可移除材料的)新材料层可以被提供在已经沉积的纳米对象的顶部上，并且重复上述步骤以便建立纳米对象的复杂结构。这例如在图7中示出，图7是描绘根据实施例的定位方法的步骤的流程图。

[0052] 参照图7，步骤可以典型地按照如下顺序被执行：

[0053] -S10：提供衬底11(图1)；

[0054] -S20：层12和层14被沉积在衬底11的顶部(图1)；

[0055] -S30：例如使用准确的SPL定位技术定位期望的定位结构位置(图1)；

[0056] -S40：例如使用tSPL在期望位置处在表面15上调课定位结构(图2)；

[0057] -S50：使盖18与表面15接近并且例如使用毛细管力/电泳力用离子液体30填充间隙(图3)；

[0058] -S60：将非对称电荷应用到表面15、17；在场中纳米对象自定向和自定位(图3)；

[0059] -S70：应用力，例如表面15和表面17之间的距离d被减小并且纳米对象沉积到第一表面15上(图4)；

[0060] -S80：在沉积后移除离子液体(图5)。注意可以使用如前的相同技术在沉积期间及沉积之后拖动液体。如果必要，残留的液体可以适当地被清洁及干燥；

[0061] -S90：层14被移除(例如被蒸发)以朝向衬底11转移粒子20；以及

[0062] -S100：该过程可能可以循环回到步骤S20。换句话说，可以在已经沉积的纳米对象20的顶部提供新材料层。然后，可以重复以上步骤S30-S90中的一个或者多个步骤。因此，新表面面对面地被放置并且离子液体悬浮物被限制在它们之间。此外，在应用适当的电荷后，纳米对象应该在场内自定向和自定位(S60)以及最终沉积(S70)到新表面15(即新材料层的表面)上。随后新材料层可以被移除(S90)，等等。

[0063] 迄今为止，实质上已经在接收表面15上构思了定位结构。然而，如在图13中示出的，变型是可能的。在这种情况下，这是包括定位结构16a的第二表面17。在所有情况下，这种定位结构有利地被提供为槽，即在盖18和/或层14的厚度内挖出的细长槽，以便定义电势的合适的最小轮廓。在这方面，发生在带电对象20和表面15和表面17的每个表面之间的排斥能与距离成反比例变化，是指数阻尼因子(被屏蔽的库仑势)的倍数。在变型中，可以给出定位结构例如U、L、T等的更复杂的形状。

[0064] 如进一步在图13中所示的，减小表面之间的分离距离可以最简单地例如通过应用垂直于第一表面和/第二表面的力，通过垂直于平均平面15a、17a相对于表面17移动表面15来获得。

[0065] 图14示出了另一变型，其中表面17相对于表面15是倾斜的。在该情况下，表面15和表面17之间的分离距离可以通过将表面15和表面17相对于彼此，但平行于表面15的平均平面15a移动来获得。如在图14中所见，在表面的给定位置处的距离由于表面15和表面17的相对运动被线性减小。这能够以滚到滚设置来实现。在该情况下，垂直致动是不必要的，这具有一些将在之后开发的优点和应用。

[0066] 图11是适用于实现本方法的装置。与上面记载的方法的特征一致，该装置100至少

包括：

[0067] -面对面的两个表面15和17，其中这些表面的至少一个具有定位结构16。如之前所述，这种表面被关联到相应的“第一层”；

[0068] -纳米对象的离子液体悬浮物30，被限制在两个平面之间并在两个平面之间被拖动；以及

[0069] -各种定位装置102-108，特别地被耦合到表面15和/或表面17，即在操作中相对于第二表面移动第一表面。

[0070] 响应于与液体的接触，表面被自然地充电。可以涉及附加的化学手段，例如在表面上解离基团(附加的细节将在下面的章节中给出)。如果必要，这些表面电荷甚至可以由外部电场支持。因此，可以可选地提供电控制手段。附加的电场可以支持带电表面的非对称性。典型地需要在增量V/d的量级的场，即在大约0.1伏/100纳米的量级。电控制手段可以特别地用于帮助朝接收表面移动势能的最小值。将在第4节中给出更具体地细节。

[0071] 更具体而言，该装置100可以进一步包括根据在本发明中所构思的方法在本文中所述的任何特征。

[0072] 上面的实施例已经参照附图被简洁地描述。在优选的实施例中，上面的特征的若干组合可以被构思。在下节给出了更具体地示例。

[0073] 2.具体实施例

[0074] 在这节中所讨论的特定实施例尤其适用于高纵横比的纳米对象的放置。基于毛细管的组装不对这种粒子起作用，因为在三相接触线处的高密度导致妨碍对准定位的密集堆积的配置的形成。因此，优选使用如在之前的章节中所讨论的俘获力来俘获并预对准在定位结构确定的优选方向的纳米对象。从这些被俘获的状态，然后将粒子向目标表面接近并最终通过接近限制表面而被形成粘合接触。

[0075] 该放置策略的过程流程在图1至图6中描绘。简言之，定位结构被写入聚苯二甲醛(PPA)的(大约90纳米)薄膜14，典型地比掩埋结构12还更厚。对于组装过程，盖玻片18的表面以小于200纳米的距离接近PPA表面15。毛细管力和/或电泳力被用于将纳米线的基于水的悬浮物拖进剩余的间隙。粒子在形成的电势最小值32中被对准并被俘获(图3)。然后应用外力场以向接收表面15偏移最小值32直到建立粘合接触(图4)。在图3和图4中示出的步骤也许是最关键的步骤并且将在后面更广泛地被讨论。在干燥和清洁衬底之后(图5)，以150℃(即聚合物的上限温度)以上的温度蒸发(升华)聚合物(图6)。正如本发明人已经通过实验证实的，这种过程在仪器分辨率限制(约2-3纳米)内保持纳米粒子的理想的横向位置。作为结果，高度拉长的纳米对象可以相对于预存在的结构16被放置在衬底表面15上。

[0076] 上面所列步骤可以被重复来以在位置和方向上的相似精度在第一层的顶部沉积纳米对象的第二层。以这种方式，可以获得不同类型粒子的组装以及可以利用每个粒子类型的功能。

[0077] 如在下面更详细地讨论，机械设置可被构造，这允许平行于下方的衬底精确地对准盖玻片并以纳米精度接近。该设置优选地被设计用于高质量的光接入并且俘获性能可以原位进行研究。然后可以使用该设置来研究表面形貌、曲率和利用密闭纳米粒子悬浮液充电之间的复杂的相互作用。该限制可能由于可移动的盖玻片被原位改变并且限制效应在不改变其它参数的情况下进行研究。

[0078] 总之，本文所公开的实施例使用几何约束与自上而下设计的形貌特征相结合，以操纵低离子强度溶液内的局部的静电势。产生局部静电最小值，其俘获并对准纳米对象。在第二步中，通过接近限制表面迫使对象进入粘合接触。通过在接收衬底上与形貌特征匹配的形状，位置和定向被进一步聚焦。放置过程仅依赖纳米粒子和限制表面的电荷。可能使用任何类型的带电对象，范围从柔性聚合物(像DNA)上的高纵横比的纳米线下降到甚至可能单个蛋白质。放置可能被精确地配准到底层的功能结构。可以以相似地准确度重复若干放置步骤。具体地，根据本文所述的方法放置高纵横比纳米对象导致了广泛的科学和经济的高冲击应用，这些应用中的一些将在下节进行讨论。

[0079] 3.应用

[0080] 在前面章节中所讨论的方法与传统放置方法相比具有如下独一无二的特征。

[0081] 首先，放置过程被分为俘获步骤和转移步骤。这有几个后果。细长或者更复杂形状的对象在被转移到衬底表面之前可以根据俘获电势首先适应它们的平面定向。作用在对象上的力也由静电势的形状和转移方法定义。这允许以定义的状态放置易碎的预组装对象。分离的步骤允许光谱评估所捕获的粒子的属性。根据所观察到的属性，可以作出关于粒子是否应当被定位或被布置的决定。

[0082] 第二，使用由可分解聚合物组成作为接收材料以及基于扫描探针的方法来设计引导形貌。聚合物允许从底部衬底去耦合该放置过程并且写入方法实现了配准到底层的特征。结合这两个方面，多个后续的放置步骤可以利用精确地配准来获得。这些独特的特征可以被用于许多应用。下面讨论应用的两个示例。

[0083] 第一应用关注于在两个预结构化的焊盘12顶部定位若干半导体纳米线或金属纳米线，如在图1至图6或图8中所示。可以因此根据本方法建立对放置的单个纳米线20的电特性的测量。另一实施方式是将纳米线20平行并且以横跨两个预定的电极或焊盘的高密度放置(参见图9)。这种组装超越了当前在CMOS电子器件中针对14纳米节点建议的FinFET。事实上，可以意识到的是，由于与平面栅极相比卷绕栅极具有更好的静电耦合，(自上而下制造的)纳米线的场效应晶体管的性能优于本领域的CMOS技术的状态。两种实施方式展示了相对于衬底上的预先构造的特征放置的准确性。此外，得益于本定位方法，改进的放置密度是可以获得的。在一些(即使不是大多数)应用中，接线应尽可能密地被放置。

[0084] 在第二应用中，通过蒸汽-液体-固体生长方法而生长的功能性纳米线可被定位以利用接线的功能。可以通过在生长期间控制掺杂剂浓度或构建异质结构，将功能沿着纳米线的方向或以核-壳结构的形式在径向方向上与其它材料集成起来。纳米级的尺寸使得能够组合具有比平面几何机构中可能的更大晶格常数偏差偏差的材料。这使得能够在单个纳米线中产生场效应晶体管、发光器件或收集器件等。例如，图10示出了跨两个电极被定位的、包括栅极氧化物20a和金属栅极卷绕部20b的轴向结构的纳米线20。在第二放置步骤中，金属纳米线20c被定位成接触栅极金属20b。

[0085] 在应用中，不同的内部功能的线可以被集成到组合了单一功能以实现更强大的功能的工作电路中。一个示例是集成场效应晶体管纳米线以驱动发光二极管纳米线。因此，本定位方法提供了逼近所谓“毫微秒处理机”的制作的新方式。

[0086] 4.装置的示例

[0087] 图11示例说明了用于实现上面所述方法的可能设置。盖玻片18安装在衬底11和

油/水浸液111的显微镜物镜110之间的支架上。衬底以5度的自由度被安装在定位系统上，该定位系统由3轴压电扫描器104和在运动支架中安装衬底的三个压电定位器106实现。衬底的垂直粗接近以及平行对准由压电定位器106(30纳米的分辨率)来完成。间隙距离的微调整由压电扫描器104(100×100×100微米)完成。粗定位系统108可以被用于将盖玻片定向到衬底中的图案化部分。这种定位系统可以使用改编自SPM系统的部件获得。

[0088] 盖玻片可以通过包括被提高了20微米-50微米的直径为200微米-500微米的中心岛的光学光刻进行图案化。可以提供剩余区域的凹部，以避免污物离子60防止两个表面接近到距离小于100纳米的问题。

[0089] 该设置可以使用干涉距离测量120来表征，干涉距离测量120允许测试设置的稳定性和对由填充液体及逼近限制表面所致的压力的响应。这样，在垂直方向上小于1nm的机械稳定性和低于50nm的接近距离是可以预期的。粒子的位置和运动将被光学地检测。对于金纳米粒子，其等离子体响应可以用暗场显微镜加以利用。对于半导体颗粒，散射光或荧光可以被检测。在这些长度尺寸的粒子的布朗运动需要的小于1毫秒的曝光时间。最佳设置的时间分辨率需要足够跟踪单个粒子的运动。然而，位置的统计测量足够用于确定来自粒子位置的电势的形状。优选地，可以有利地使用包括高速摄影机的显微镜来实现高保真检测路径。

[0090] 在操作中，衬底的定位是使用压电马达驱动的X-Y粗定位系统102、精定位压电级104和三个压电定位器106来对准样品平面和盖玻片18而实现的。将盖玻片安装在支架上，并可以在垂直方向上108手动移动。该盖玻片在光学观察窗外被蚀刻有具有20微米-50微米的深度以容纳污粒子和不完美的平坦度的样品的凹部18a。显微镜110用于使用荧光或光散射检测确定粒子的位置。使用激光干涉器120测量盖玻片相对于衬底平面的定向。

[0091] 在变型中，根据本发明的装置(和方法)可以包括关于图11的设置记载的特征的任意一项或多项特征。

[0092] 5.技术实现细节

[0093] 5.1粒子电势的表面表征和确定

[0094] 在流体狭缝中开发的表面和粒子电势的原位表征对于了解所观察到的现象可能是有用的。例如，电极可以被实现在设置中以产生横向电场。可以使用市售的激光粒度仪(马尔文仪器公司)获得粒子的ζ电势。如果粒子的电势是已知的，限制表面的电势可以从在受限的(非结构化)纳米缝中的电泳/渗透流量测量中的粒子速度提取。首先，玻璃表面的电势可以使用两个限制玻璃表面来确定。使用该知识，限制聚合物表面的电势可以在使用聚合物和玻璃表面的系统中被确定。

[0095] 用于粒子溶液的两种类型的稳定策略可以被特别用于此。可以例如使用通过有机表面活性剂稳定的纳米粒子。这种类型的纳米粒子溶液容易购得(Nanopartz，美国)，例如由十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)稳定。因为期望在聚合物表面形成单层/多层，表面活性剂还提供了一种简单的方式来控制在该聚合物表面上的电荷密度。对由CTAB的稳定的Au纳米棒的稳定性的一些实验结果已经证实了这一点。未观察到聚合物表面上的非特异性吸附。使用有机稳定剂的缺点在于，它们可能会影响组装后的功能性性能，并且因此可能需要被移除。如果有机物保留在表面上的组装粒子和电极之间，则它们可以例如诱发接触问题。然而在使用金纳米粒子的第一实验中并未观察到。

[0096] 也可以使用纯静电稳定的粒子溶液以避免有机分子。已经显示的是，导电性在这种粒子的密集堆积组装中被增强。允许通过离子来交换有机稳定剂并且对于广泛范围的粒子起作用的方法是已知的。

[0097] 两种稳定化方法也可以被使用用于稳定溶液中的纳米线。测量值可以被用来馈送下述的模拟。它们也给出初始值来估计俘获电势的深度并引导放置纳米粒子的策略。

[0098] 5.2俘获行为相对于粒子大小/电荷、离子浓度和陷阱几何结构/限制

[0099] 系统的俘获电势可能值得研究。可以例如依赖于由tSPL方法提供的独特的图案化能力在三维空间中定义具有高精度的形貌结构。在变型中，可以使用纳米压印光刻技术来以高吞吐量产生这种结构。俘获电势可以通过测量在实际空间和时间内的纳米粒子的位置来确定。这可以光学地使用高数值孔径(NA)的物镜以及检测来自粒子的散射光完成。

[0100] 另一个可能的关注点在于对引起的俘获电势的曲率的观察，其如何与在形貌上诱导的静电最小值相互作用。在反馈回路中，利用建模结果，诱导俘获电势的形貌与电荷密度可以被联合优化。这使得有可能发现提供稳定俘获例如具有高纵横比的纳米对象的最佳条件。

[0101] 5.3俘获、转移和固定的基本原理

[0102] 理论建模研究和计算机模拟例如可以使用商业包COMSOL来执行，以便于理解在5.2节和5.4节中所讨论的效果。这允许理解包括曲率诱导俘获电势的俘获机制。此外，可以研究外场对俘获电势的作用。在文献中可以获得如何使用COMSOL用于相关应用的一些秘诀(recipe)。下面的思想是使用电荷中性和在界面处的恒定电荷的边界条件在三个维度求解非线性泊松-玻尔兹曼。

[0103] 5.4建立转移方法的技术实现细节

[0104] 此处的目标在于以俘获的粒子可以通过外部操纵被转移到具有衬底的粘合接触的方式来优化流体狭缝中的条件。如何做到这一点可以从(但不依赖于)在5.3节中描绘的建模和模拟工作所获得的结果中受益。粒子与(平面)表面之间的作用力是由公知的德加根(Derjaguin)，兰多(Landau)、维尔威(Verwey)和奥贝克(Overbeek)(DLVO)理论给出。该理论预测，在非常小的分离处吸引的范德瓦尔力支配静电排斥力并且纳米对象因此可以被拉入接触。然而，为了接近这样的距离，排斥静电相互作用需要被克服。这种转移过程的成功实现在过去已经被证明。例如，对应于多达15pN的(计算的)力，80纳米的金纳米粒子的成功转移使用范围为350微瓦到10毫瓦的激光功率获得。实现转移的优选方式是针对该步骤也使用纯静电力。这确保了俘获和放置步骤仅依赖于粒子的电荷并且不依赖于其它物理性质。如前面所讨论的，一种思想是在接收PPA表面15和盖玻片表面17上使用非对称的电荷密度。在这种情况下，电势最小值可能朝向具有更低电势值的一侧偏移。

[0105] 静电势可以解析地假设恒定的表面电势和平面几何结构来计算。在图12的上面板中，绘制了定位在d＝0处具有1/3 k_BT/e的表面电势的第一表面(使用标准符号)与在d_S＝2、3、5及$10k^{-1}$(k^{-1}为德拜长度)处具有1 k_BT/e的表面电势的第二表面之间的所得电势ψ。从而四条曲线对应于10、5、3和2 k^{-1}的表面分离。根据逼近距离k d的变化，下面板描绘了势垒Δψ。

[0106] 对于更大的距离，该电势足够强以俘获特定类型的粒子。如在图12的下面板中所见，随着表面之间的距离被减小，势垒减少。根据粒子的电荷Z，该势垒对于热能必须减小到

几倍$k_BT/(z\ e)$来克服该势垒。利用针对图12的计算保留的参数，势垒在约1.75 k^{-1}消失。为把这些数字转化为现实世界中的尺寸，需要插入针对盐浓度的值。可以例如使用在俘获实验中获得的参数。针对深俘获电势的盐浓度被发现是0.07mM(毫摩尔)，这导致了针对一价离子的k^{-1}＝36纳米的德拜长度。在这些盐浓度下，势垒在d为约5 k^{-1}＝180纳米的距离被充分开发(参看图12)。为了成功地将粒子转移到粘合接触，表面必须接近到约72纳米的距离。这些计算表明，用于转移粒子的条件幸运地与用于稳定俘获该粒子的条件兼容。可以进一步通过硅烷化调节盖玻片上的电荷。可以获得超过120毫伏的电势并且可以通过pH值调节。聚合物上的确切电荷是先天未知的并其可能需要如在5.1节中所讨论的被确定。它可以以其它方式来估计。在第一次尝试中，可以使用CTAB表面活性剂的浓度来调节聚合物上的表面电荷。由本发明人进行的实验中使用的胶体溶液具有0.1mM的CTAB浓度。使用相对高浓度保证了该溶液在使用毛细管组装方法的三相接触线的稳定性。该溶液被检查为至少在0.01mM浓度是稳定的。

[0107] 5.5具有掩埋结构的配准

[0108] 如前面所述，可以使用准确的类似SPL的定位技术。

[0109] 5.6堆叠组装

[0110] 正如前面所触及的，可能想要在组装在前面的放置步骤中纳米对象上重复放置过程。此处的问题是，具有第一层的粘合接触是否足够稳定以允许使用PPA的后续涂覆。涂覆对象的第一层的备选方法是从模板表面散布PPA膜。根据此步骤，随后的步骤可以相同地进行。如果在放置过程中取得了足够的产量，堆叠可以重复几次。

[0111] 第一应用包含，如图1至图6和图8所示的，在跨两个电极或焊盘在第一步中定位金属纳米线。然后可以通过放置与第一接线交叉并附接到两个附加电极的两个附加的金属线来建立两个附加接触。可以使用目前的放置方法据此建立四点测量。如果有必要，可以研究和改进交叉线的接触电阻。此处收集的见解可以在第5.8节中使用。

[0112] 5.7可重复使用的主策略

[0113] 接着，可能想要以放置精度为代价来设计平行放置和印刷方案，以实现纳米对象的高吞吐量放置。在一个实施方式中，形貌特征可以使用现有的干法蚀刻方法被蚀刻到盖玻片中。可以实现下面的顺序：俘获，转移到粘合接触，移动到新印刷位置，通过电泳力的间隙再填充。这允许利用粒子的重复组装来图案化大的区域。作为备选方案，诱导的俘获电势的形貌可被制造到盖玻片中(见图13)或硅主晶片中(见图14)。

[0114] 在图13的实施例中，盖玻片被图案化以便于在形貌上诱导俘获电势。在沉积后通过减小间隙距离，模板可以被放置在不同的位置。该间隙通过增加距离和/或通过使用电泳装置利用粒子再填充。放置可以在新位置处被重复。

[0115] 关于图14，直接组装到硅主模板可以使用倾斜的盖玻片来实现。在主模板中的粒子在后续步骤中被印刷到接收表面(未示出)上并且主模板可被重复使用。

[0116] 引导电势可以类似地成形并且转移到衬底可以通过类似的方法来实现。这两种方法的共同之处是，用于俘获的形貌形状可被重复使用多次。在第一种情况下(图13)，该结构仅用于形成电势最小值。利用电势最小值将粒子转移至相对表面。在第二种情况下(图14)，粒子被组装到主印记，并且然后在接收表面干燥后在印刷步骤中被印刷。因此，俘获和印刷步骤如上面所讨论的被顺序完成，或者如图14所指示的，通过跨表面滑动倾斜的盖玻片完

成。使用倾斜滑动，垂直运动是不必要的，因为在滑动运动期间间隙减小。大区域因此可能以潜在的高吞吐量值被图案化。

[0117] 5.8功能电路的组装

[0118] 作为另一示例，如在图10中，可以从以十字型方式并且对准表面上的预图案化电极放置的堆叠功能纳米线的功能电路图案化。该电路可以实现不同类型的接线以用于不同的功能，例如包括用于电连接的内置FET和金属或硅化接线的半导体线。

[0119] 虽然本发明已参照某些实施例被描述，但是本领域的技术人员将理解的是可以进行各种变化并且等价物可以被替代而不背离本发明的范围。此外，可以进行许多修改以使特定的情况或材料适应本发明的教导，而不背离本发明的范围。因此，其旨在本发明不局限于所公开的具体实施例，而是本发明将包括落入所附权利要求的范围内的所有实施例。在这方面，根据所选择的实施方案，并非所有在附图中示出的部件/步骤需要被涉及到。此外，上述明确地讨论之外的许多其它的变型可以被预期。例如，可以使用其它材料，以及其它的分离距离。

[0120] 附图标记列表

[0121] 11：衬底

[0122] 110：显微镜物镜

[0123] 111：油

[0124] 112：激光束

[0125] 114：显微镜物镜定位装置

[0126] 12：焊盘(在第一表面上的预存在结构)

[0127] 120：干涉距离控制

[0128] 14：可移除材料层(聚苯二甲醛)

[0129] 15：第一表面

[0130] 15a：第一表面的平均平面

[0131] 16：定位结构(在第一表面上的槽)

[0132] 16a：定位结构(在第二表面上的槽)

[0133] 17：第二表面

[0134] 17a：第二表面的平均平面

[0135] 18：盖(盖玻片)

[0136] 18a：盖凹部

[0137] 20：纳米对象

[0138] 30：离子液体悬浮物

[0139] 31：势能

[0140] 32：势能最小值

[0141] 50：Spl悬臂

[0142] 52：Spl探针尖

[0143] 60：污物

[0144] 100：装置

[0145] 102：粗定位装置(压电式电机驱动的x-y粗定位系统)

[0146] 104:精定位压电级(压电扫描仪)

[0147] 106:压电定位器

[0148] 108:粗(第二表面)定位装置

[0149] d:表面之间的距离

[0150] d':表面之间的被减小的距离

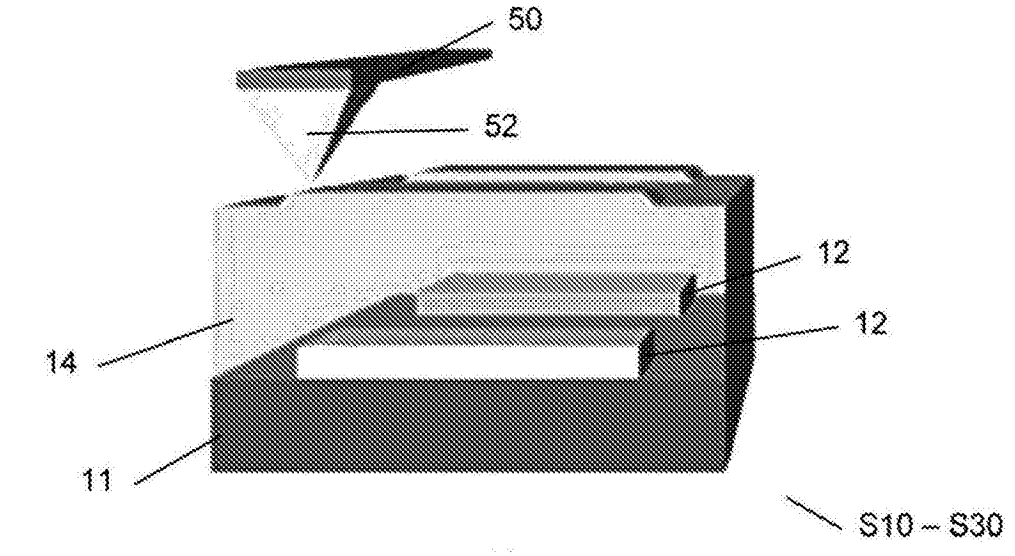


图1

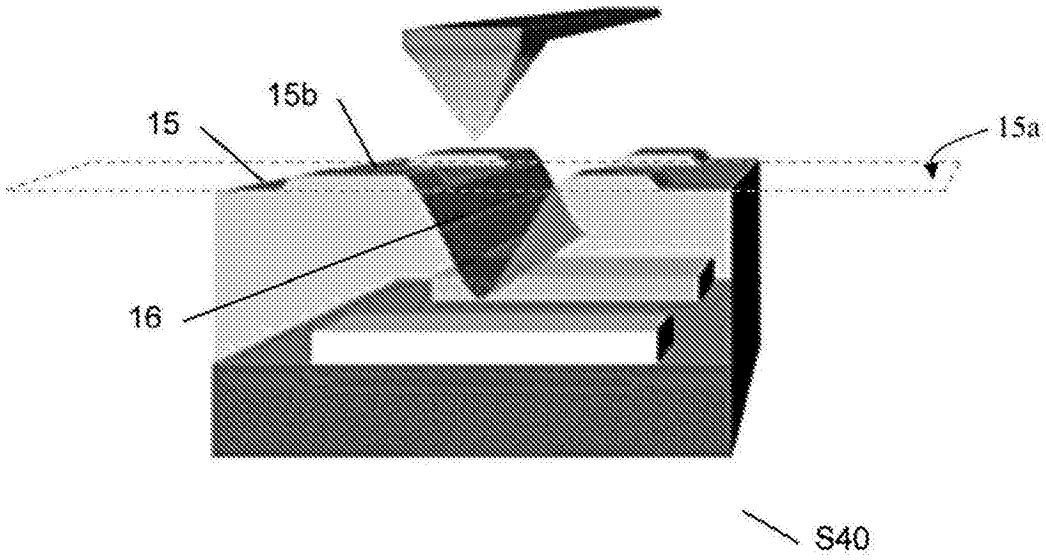


图2

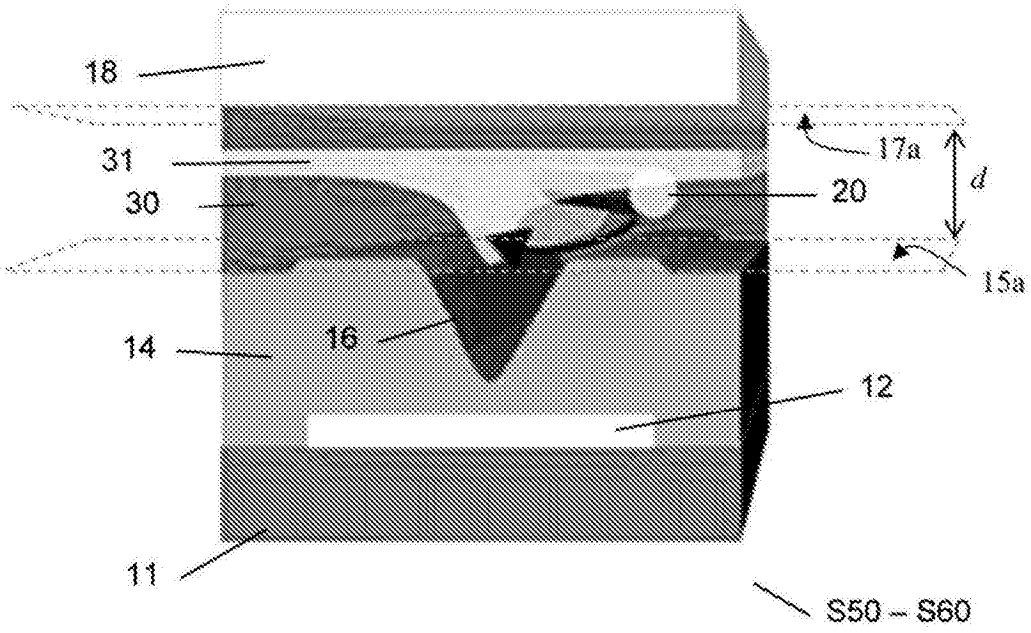


图3

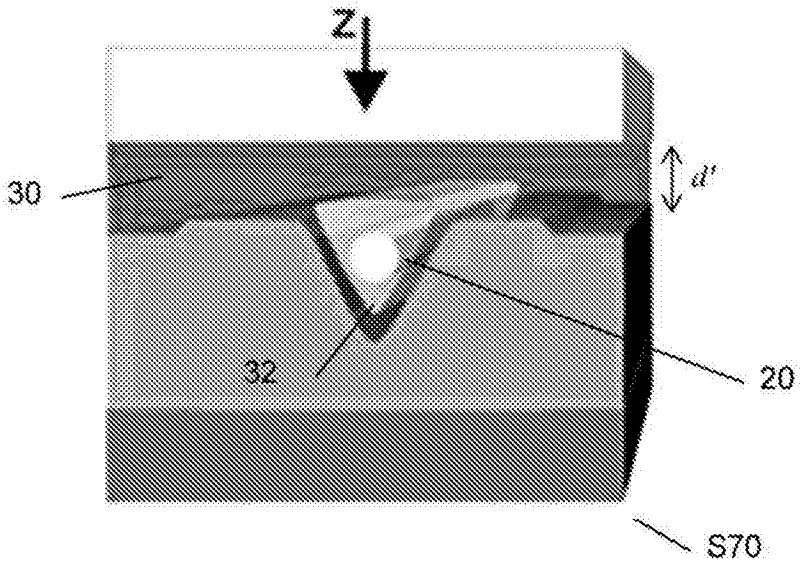


图4

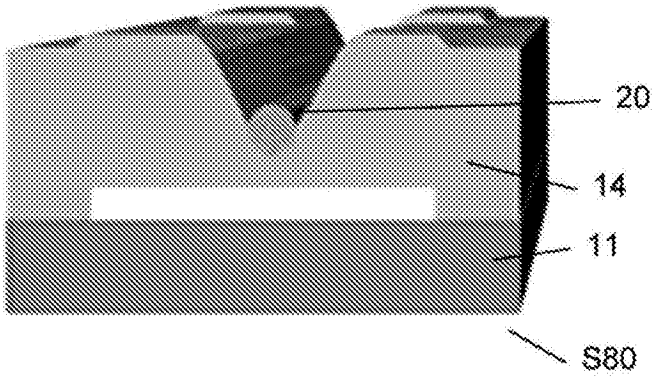


图5

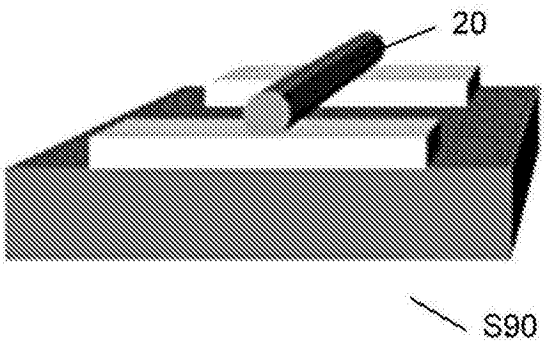


图6

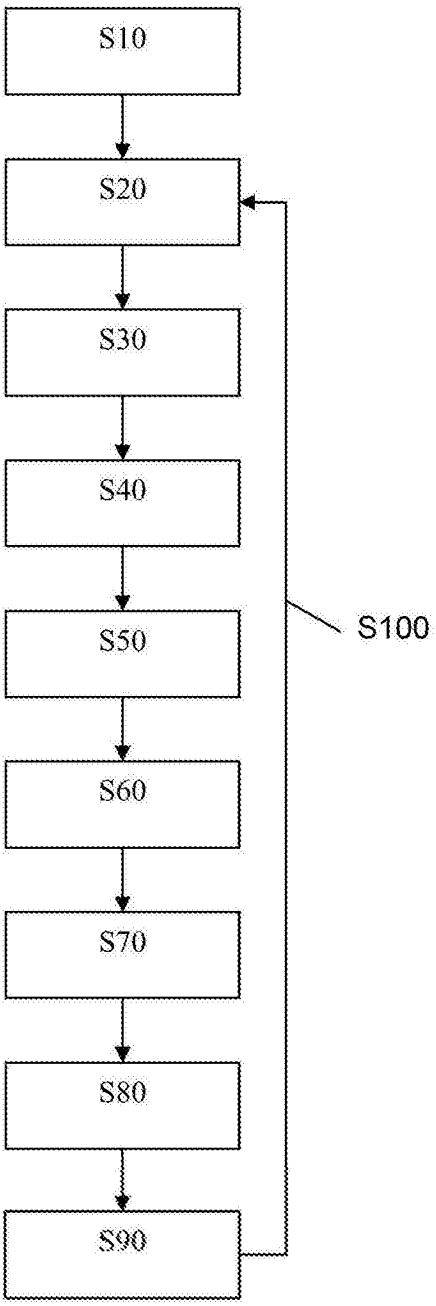


图7

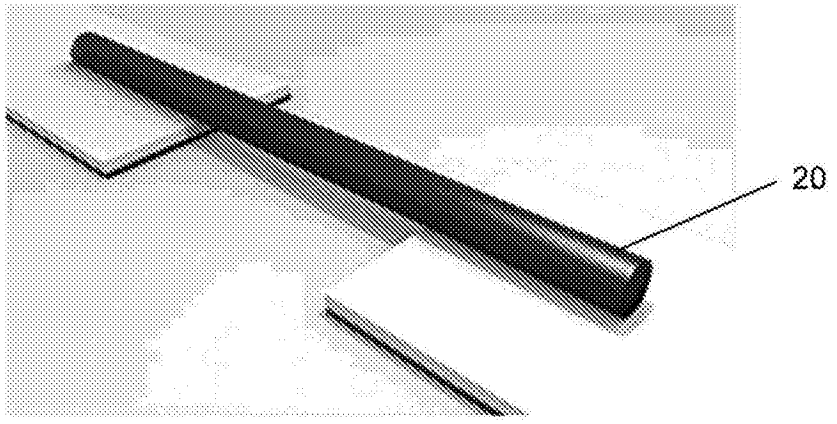


图8



图9

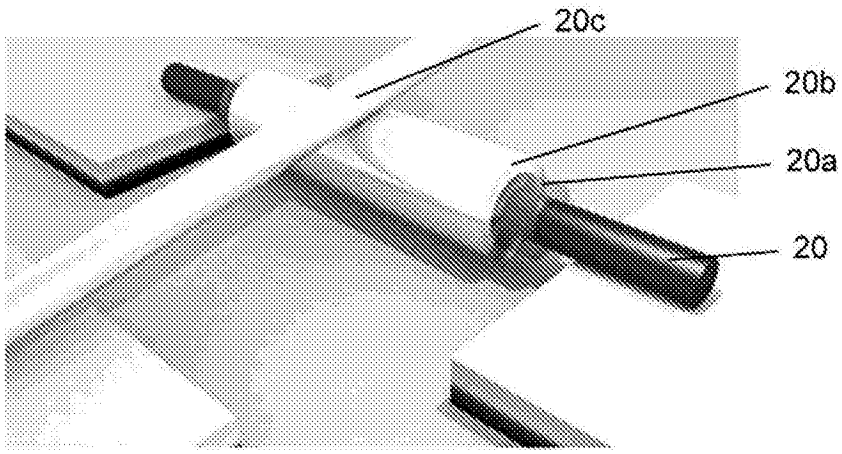


图10

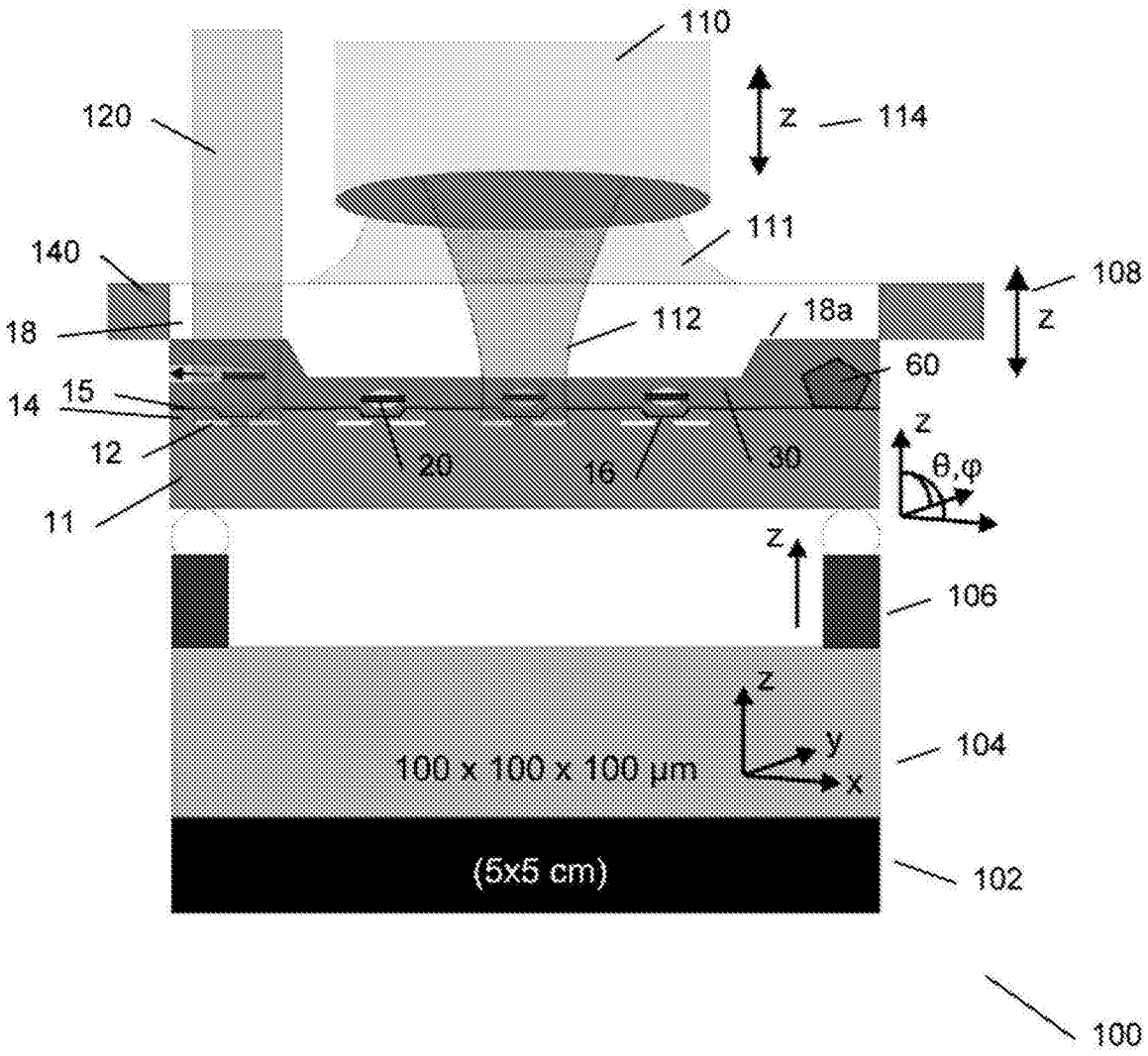

110
120
z
114
111
140
108
18
112
18a
z
60
14
15
12
20
16
30
z
θ,φ
11
z
106
z
y
104
100 x 100 x 100 μm
x
(5x5 cm)
102
100

图11

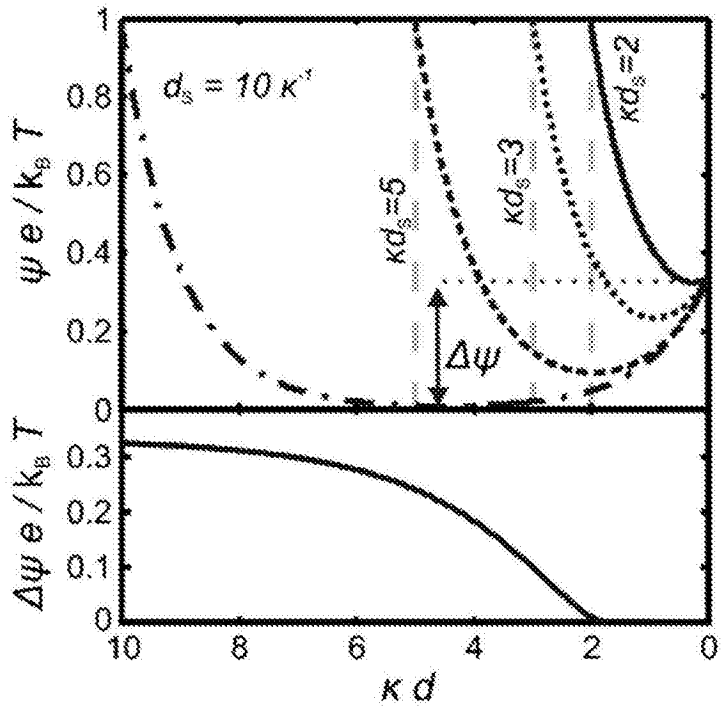

$d_s = 10\,\kappa^{-1}$
$\kappa d_s=5$
$\kappa d_s=3$
$\kappa d_s=2$
$\Delta\psi$
$\psi\, e / k_B T$
$\Delta\psi\, e / k_B T$
$\kappa\, d$
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.3
0.2
0.1
0
10
8
6
4
2
0

图12

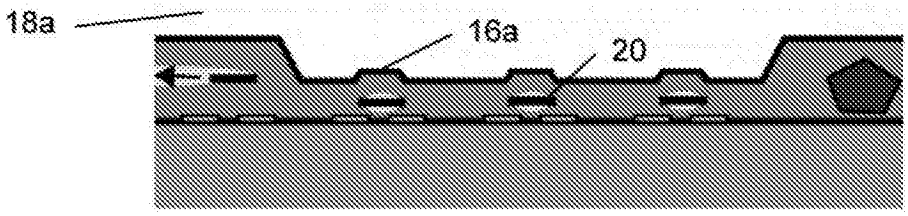

18a
16a
20

图13

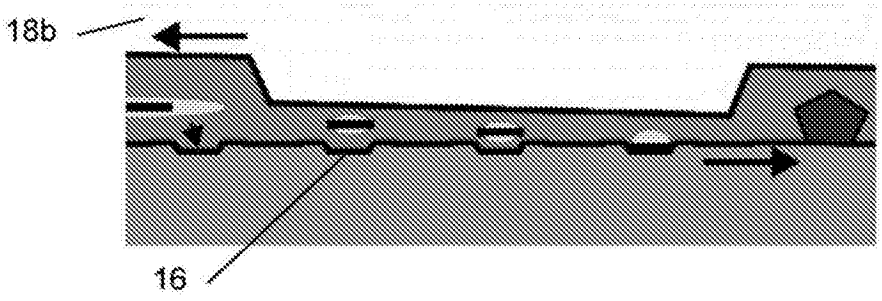

18b
16

图14