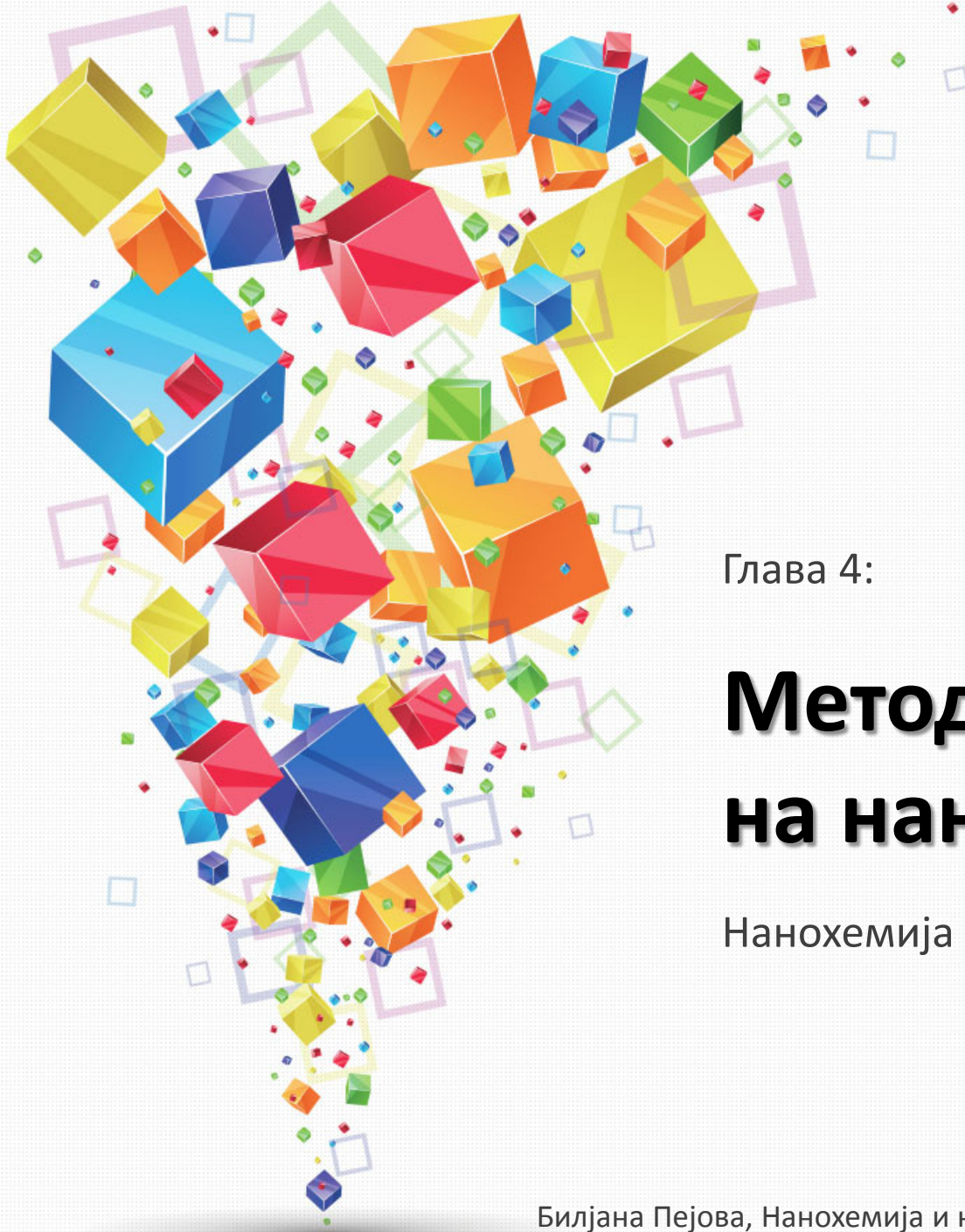
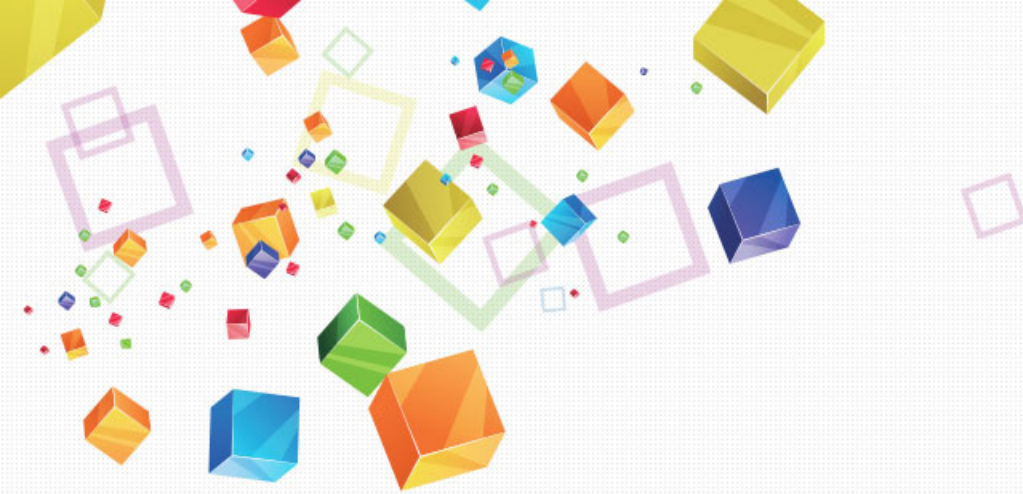




Глава 4:

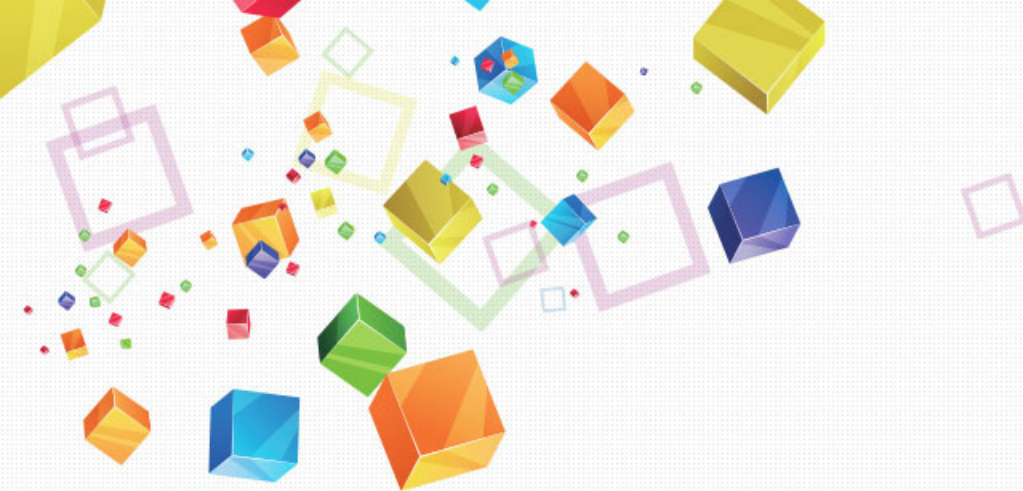
Методи за добивање на наноструктури

Нанохемија и нанотехнологији

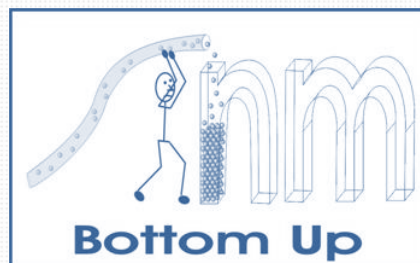


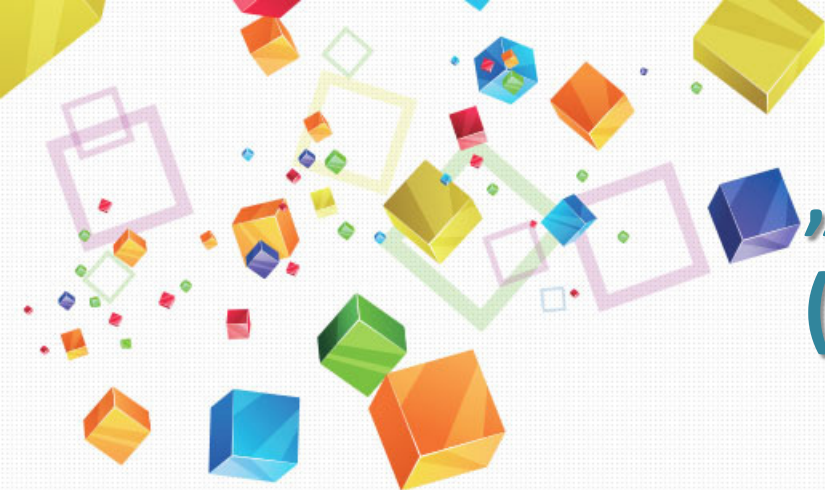
Нанотехнологија?

Дизајнирање, подготвување,
карактеризација и примена на
системи (со контролирана форма
и големина на наноскала).



Како може да се подготват наноструктури?



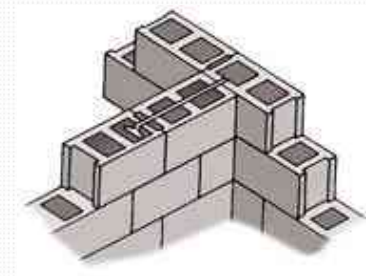
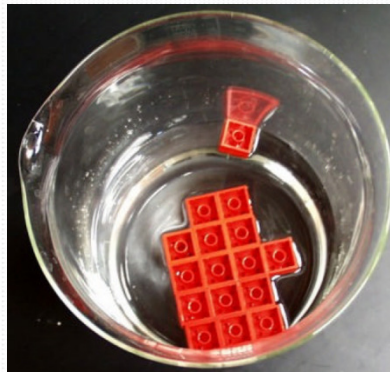


„Одгоре-надолу“ пристап (top-down)



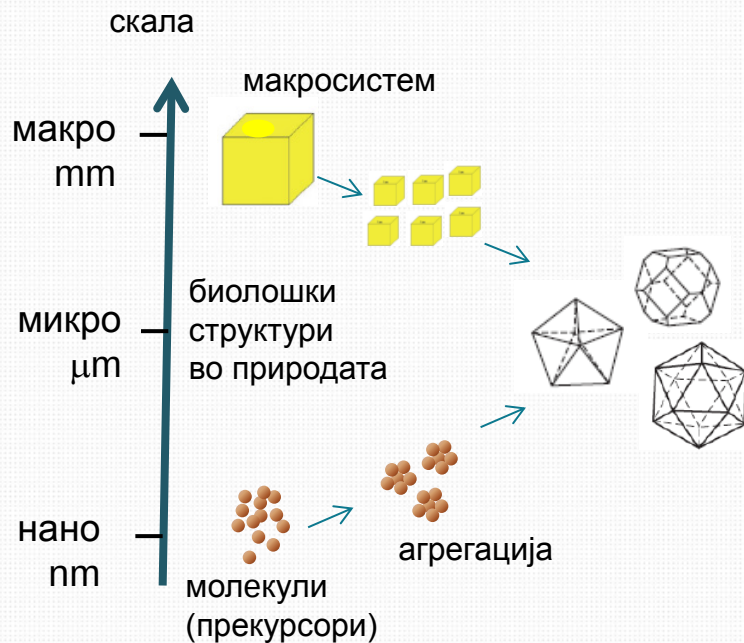
- ❑ последователно редуцирање на макродимезионален систем до наноструктури со помош на физички, хемиски или механички процеси
- ❑ минијатуризација на процесите за добивање на макросистеми

„Оддолу-нагоре“ пристап (bottom-up)



- ❑ сложени хемиски синтеси во строго контролирани услови
- ❑ како градбени единици се користат атомите или молекулите
- ❑ едnodимензионални, дводимензионални и тродимензионални наноструктури
- ❑ Два типа на bottom-up процедури: наноструктурите задржуваат одреден степен на структурна и функционална независност и наноматеријалите стануваат идентични компоненти на резултантниот материјал (наноструктурен материјал)

„Top-down“ и „bottom-up“ *versus* биолошките процеси?

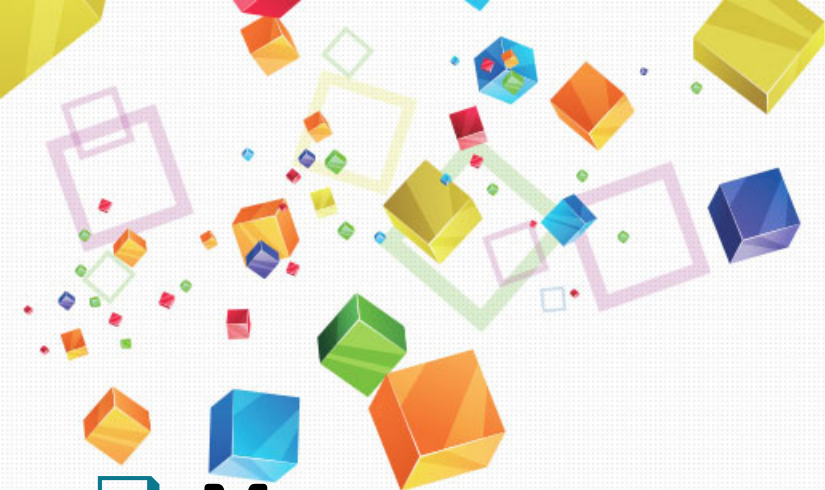


- Понекогаш нема јасна граница меѓу top-down и bottom-up пристапите
- Хибридни методи за приготвување на наноструктури (пр. добивање на јаглеродни наноцевки од графит со ласерска аблација)
- Биолошките процеси, строго гледано, се на средината меѓу „bottom-up“ и „top-down“ процесите, но во реалноста најчесто се комплексни „bottom-up“ процеси.
- Инженерите повеќе се наклонети кон top-down пристапот, додека хемичарите кон bottom-up
- Во нанотехнологијата слични структури може да се подготват со различни пристапи!
- Но, непрактично е автомобилски мотор да се произведе со примена на bottom-up, а аспирин со top-down пристап!
- Неопходна е поголема соработка меѓу истражувачите од разни дисциплини!

Нанотехнологија

ТЕХНИКИ ТЕМЕЛЕНИ НА „TOP-DOWN“ ПРИСТАПОТ





Техники за добивање на наноструктури според top-down пристапот

☐ Механички методи

Темелени на физички процеси

(мелење, валање, пресување, полирање, сечење,...)

☐ Термички методи

Темелени на процеси кои вклучуваат директно, осмислено

загревање на примерокот, а притоа хемиски промени може, но и не мора да се случуваат.

☐ Хемиски методи

Темелени на процеси при кои се случуваат хемиски трансформации.

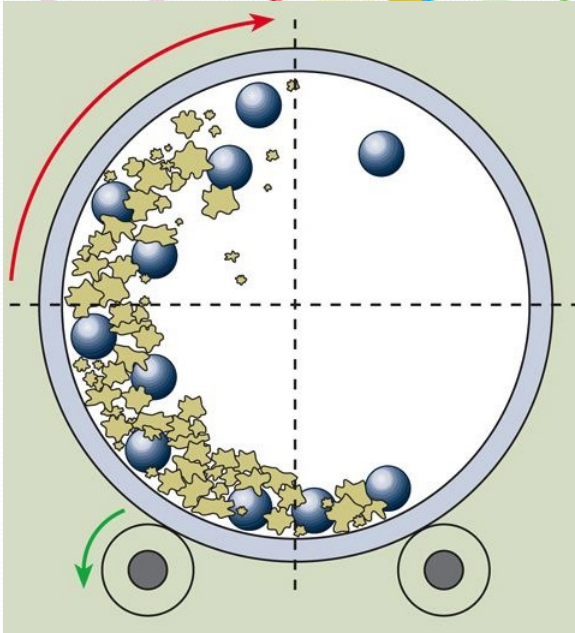
☐ Литографски методи

☐ Природни методи

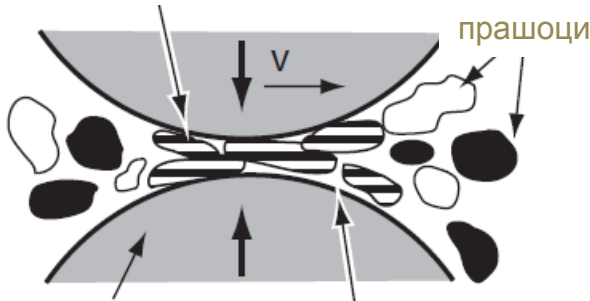


Механички методи (механосинтеза)

Мелење со помош на зрна (механичко абење, механичко легирање)



Образување на ламинарна структура
и редукција на честичките



Зрна од челик
или од WC

Повеќекратно кршење
и ладно слепување

- ✓ грубо-зрнести материјали во форма на прашок (метали, керамики, полимери)
- ✓ се мелат во барабан во присуство на зрна од тврд челик или WC во строго контролирана атмосфера (за да се избегнат несканите реакции)
- ✓ редукција на големината на зрната
- ✓ наноструктурни легури (механичко легирање на различни компоненти со „ладно слепување“)
- ✓ нанодисперзија на една фаза во друга
- ✓ може да се примени во индустриски размери



Литографија



Литографија → „lithos“ + „graphien“
(збор со грчко потекло) камен пишува

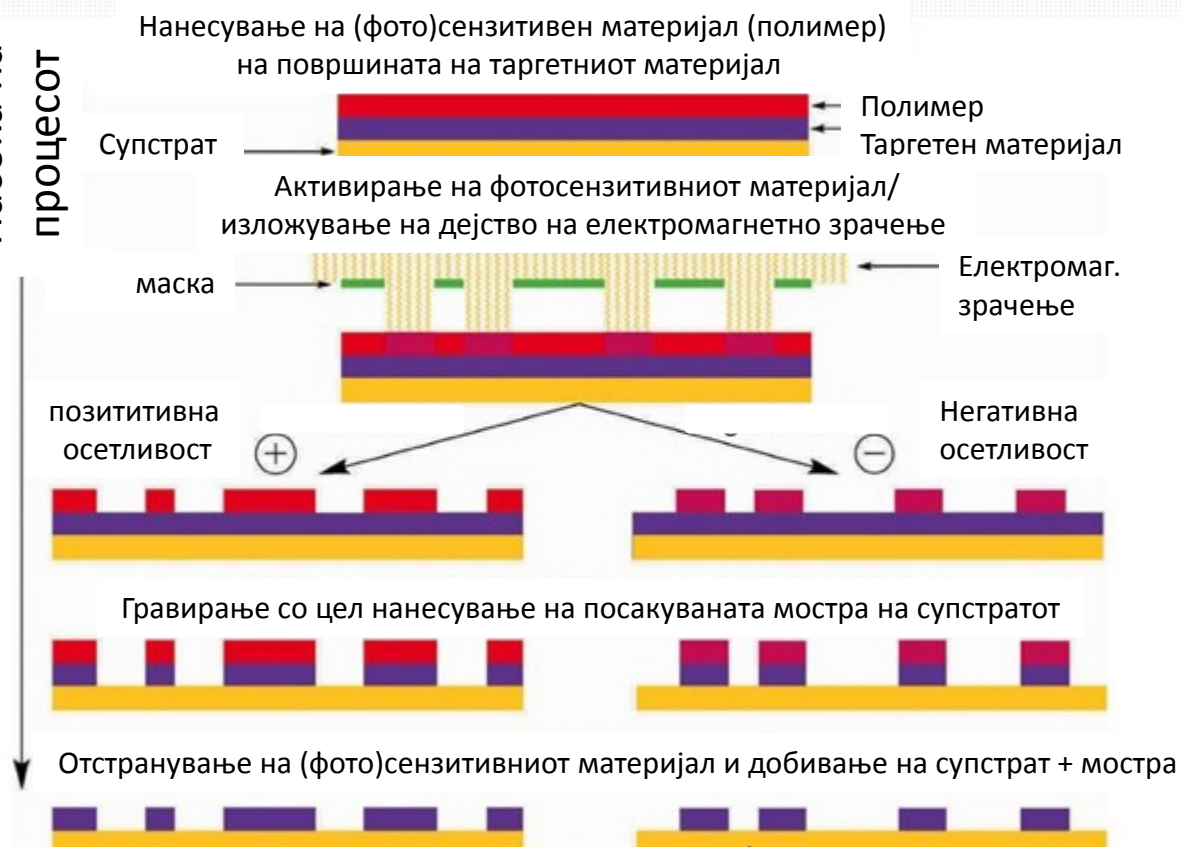
✓ На површината на супстрат (силициум), се нанесува таргетниот материјал, а врз него осетлив слој од полимер (или метален оксид или халид)

✓ Преку маска (која содржи однапред детерминирана мостра) кон слојот од полимер се насочува енергетски сноп (најчесто од делот на VIS или UV дел).

✓ Деловите изложени на енергетскиот сноп се чувствителни (позитивно осетливи) или заштитени (негативно осетливи).

✓ По гравирањето, сензитивниот слој се отстранува, а мострата е нанесена на целниот материјал.

Насока на процесот





Литографија

КЛАСИФИКАЦИЈА НА ЛИТОГРАФСКИТЕ ТЕХНИКИ

✓ фотолитографија

- оптичка литографија

- UV литографија

✓ литографија со x-зраци

✓ литографија со електронски сноп

✓ литографија со сноп од јони

Микронска и
субмикронска
резолуција

нанометарска
резолуција



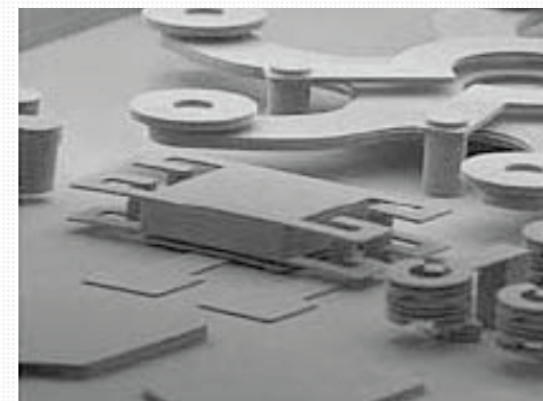


Литографија

ПРИМЕНА НА ЛИТОГРАФСКИТЕ ТЕХНИКИ (индустрија на полупроводници)

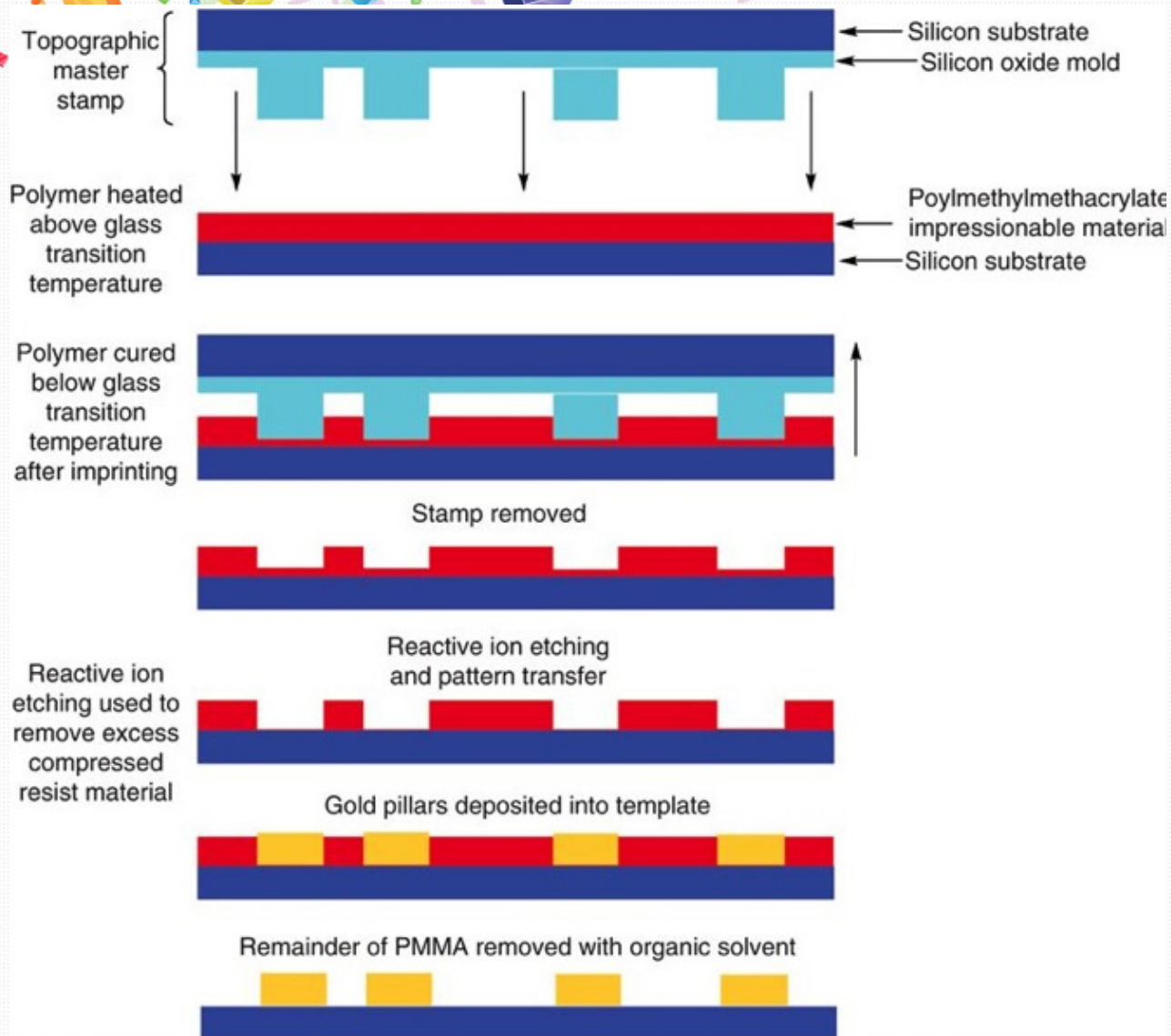
Се користат за производство на:

- ✓ интегрирани кола
- ✓ оптоелектронски компоненти
- ✓ микроелектромеханички системи (MEMS)
- ✓ екрани и сл.



MEMS уред

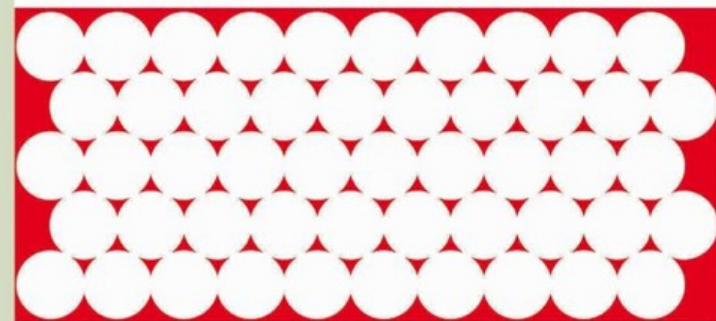
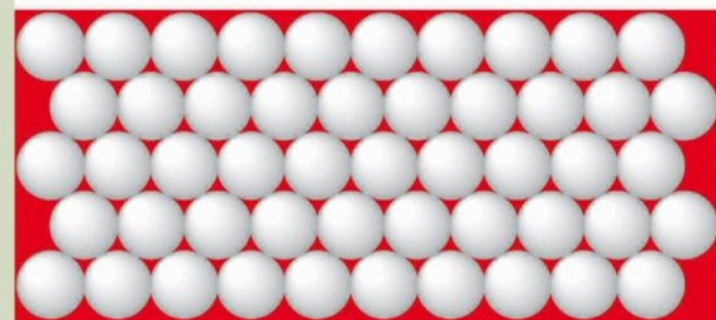
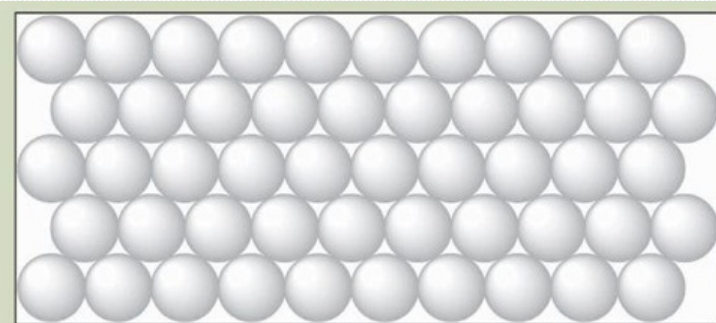
„Мека“ литографија



Нанесување на
2D мостра
(наноотпечаток)
на површината на
супстратот по
механички пат

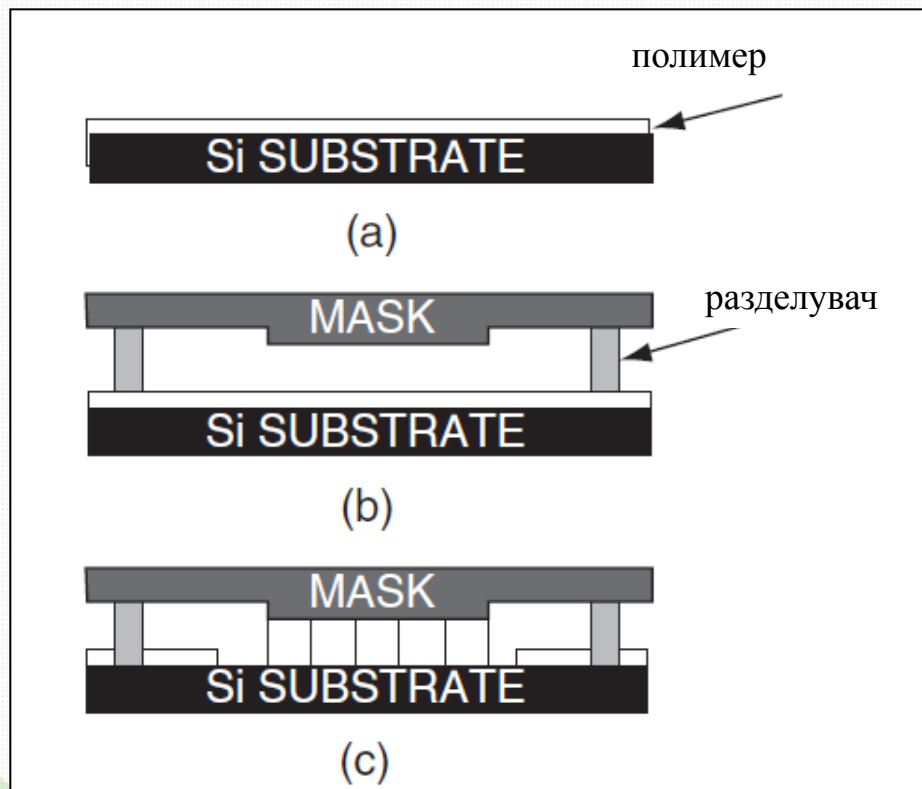
Литографија со наносфери

- ✓ Брза, ефтина метода за подготвување на порозни наноматеријали
- ✓ Дводимензионално густо-подредени пластични сфери
- ✓ Депозицијата на метал меѓу сферите, интерстицијалните простори, резултира со образување на нанопорозен материјал
- ✓ Димензиите на сферите може да се намалуваат, интерстицијалниот простор се зголемува – можност за контрола на големината на порите



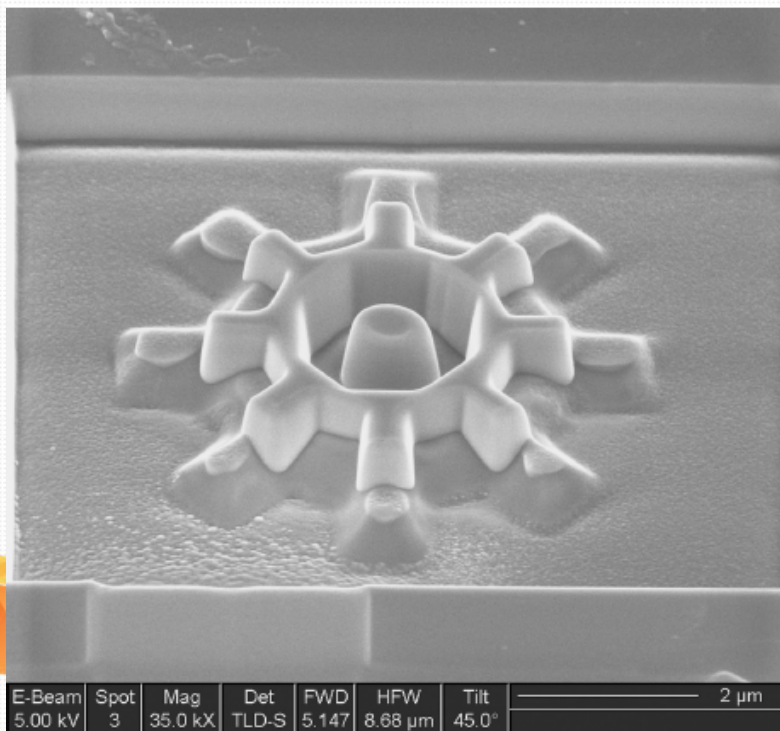


Литографија + самопоређување





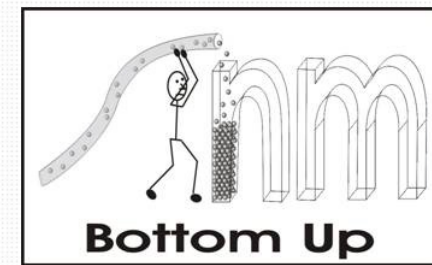
3D наномостра на површината на супстратот



SEM микрофотографија
на 3D структура
приготвена на површина
од Si со помош на
литографија со фокусиран
јонски сноп



Физичка депозиција од парна фаза

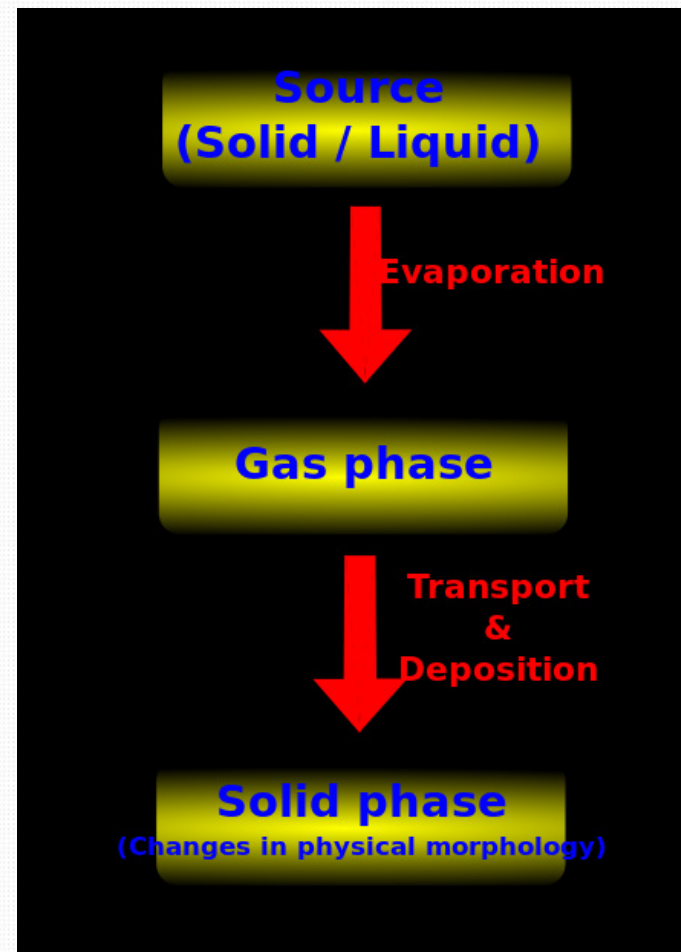


(Physical Vapor Deposition, PVD)

Фазна трансформација (од цврста/течна во парна фаза) со помош на соодветен физички процес:

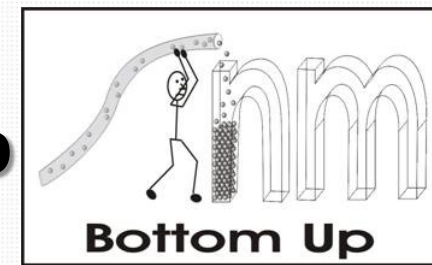
- термичко испарување
- со (пулсирачки) ласер
- со распрашување т.е бомбардирање на таргетниот материјал-изворот со атоми или јони

Гасната фаза на супстанцата се лади и се трансформира во цврста фаза како тенок филм на површината на супстратот



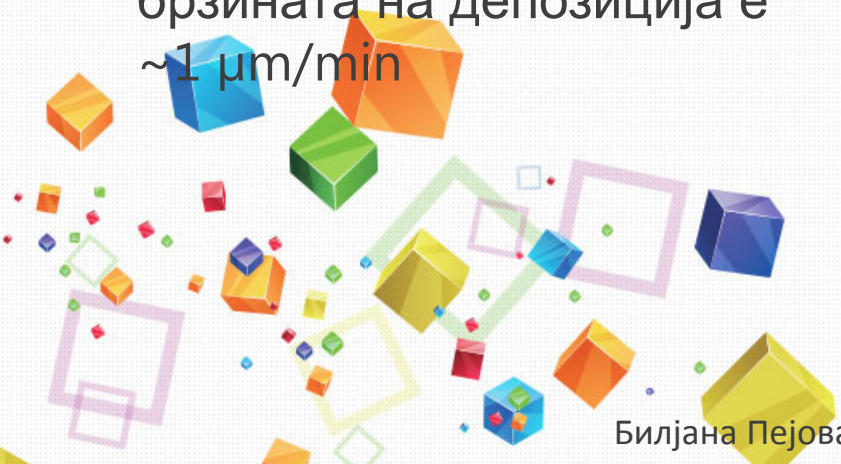
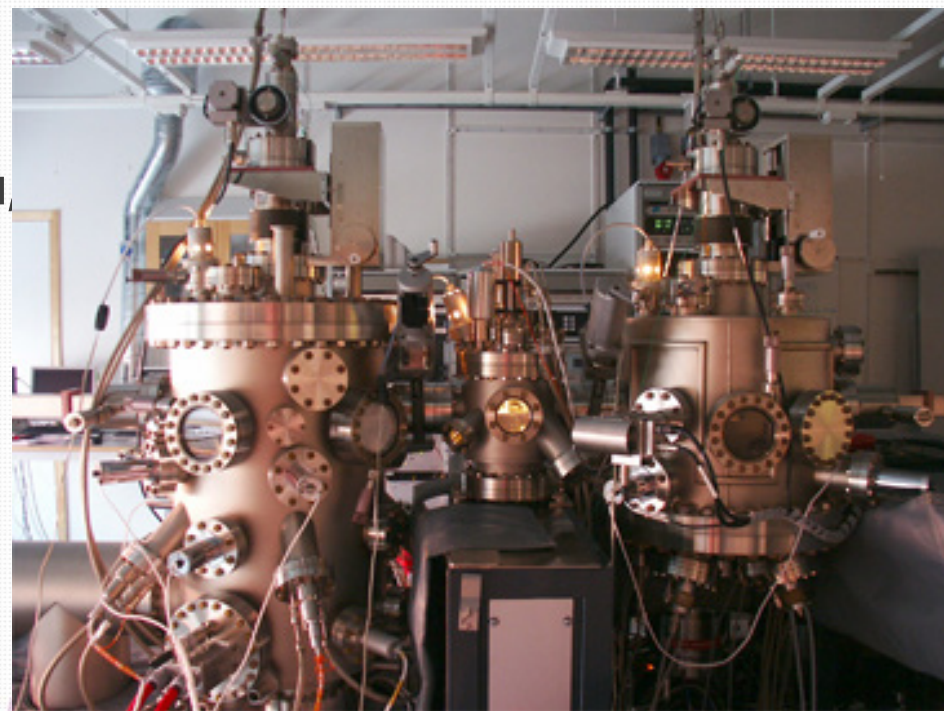


Физичка депозиција од парна фаза во присуство на плазма



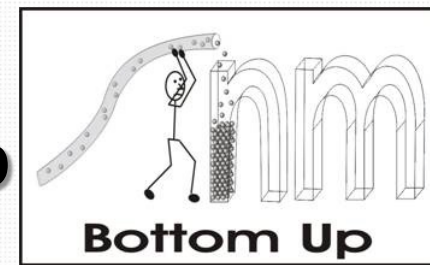
МАГНЕТРОНСКО РАСПРАШУВАЊЕ

- ❑ Софистицирана опрема
- ❑ Може да се синтетизираат тенки филмови, мултислоести системи, суперрешетки,..со многу висок квалитет
- ❑ погодна за примена и во индустриски услови бидејќи брзината на депозиција е $\sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$



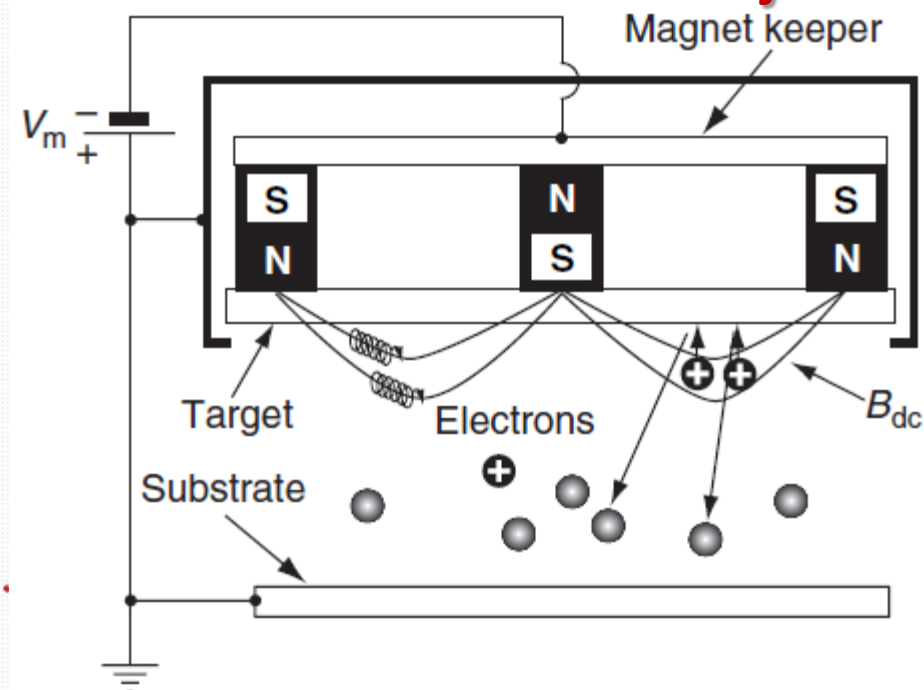


Физичка депозиција од парна фаза во присуство на плазма



МАГНЕТРОНСКО РАСПРАШУВАЊЕ

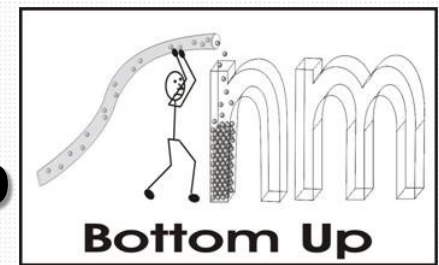
Депозиција на атомски слој по атомски слој!



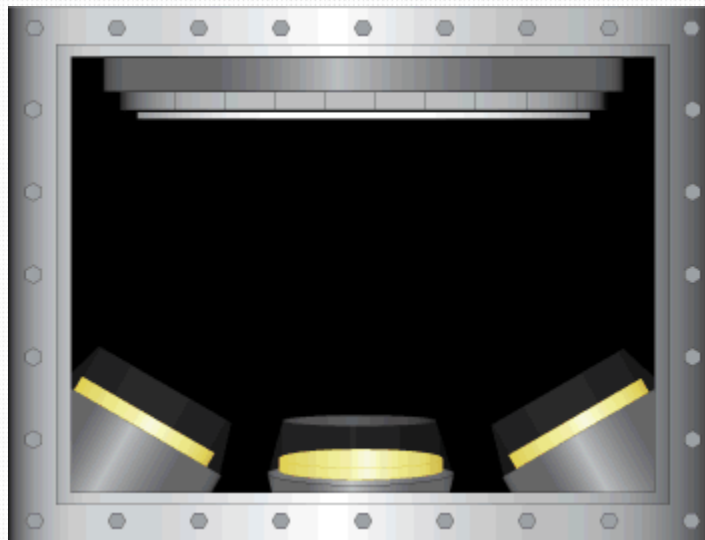
- ❑ Во услови на ултра-висок вакуум ($P < 10^{-9}$ mbar)
- ❑ Аргон – се користи како гас за распрашување
- ❑ Клучен чекор: образување на плазма (електрично поле)
- ❑ Магнетно поле над катодата



Физичка депозиција од парна фаза во присуство на плазма



МАГНЕТРОНСКО РАСПРАШУВАЊЕ



Повеќе извори кои ротираат,
може да се приготвуваат
мултислоести материјали

Нанотехнологија

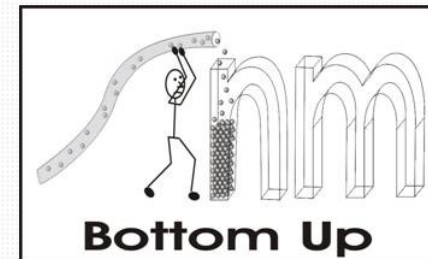
ТЕХНИКИ ТЕМЕЛЕНИ НА „БОТТОМ-UP“ ПРИСТАПОТ

Техники за добивање на наноструктури според bottom-up пристапот

Хемиски синтези темелени на строго контролирани процеси на нуклеација и растење на честичките на материјалите.

Хемиски синтези во:

- ☐ Гасна фаза
 - ☐ Течна фаза
 - ☐ Цврста фаза (?!)
- } пониски температури што е од клучно значење за инхибирање на процесите на растење на честичките резултирајќи со **наноструктурен** продукт

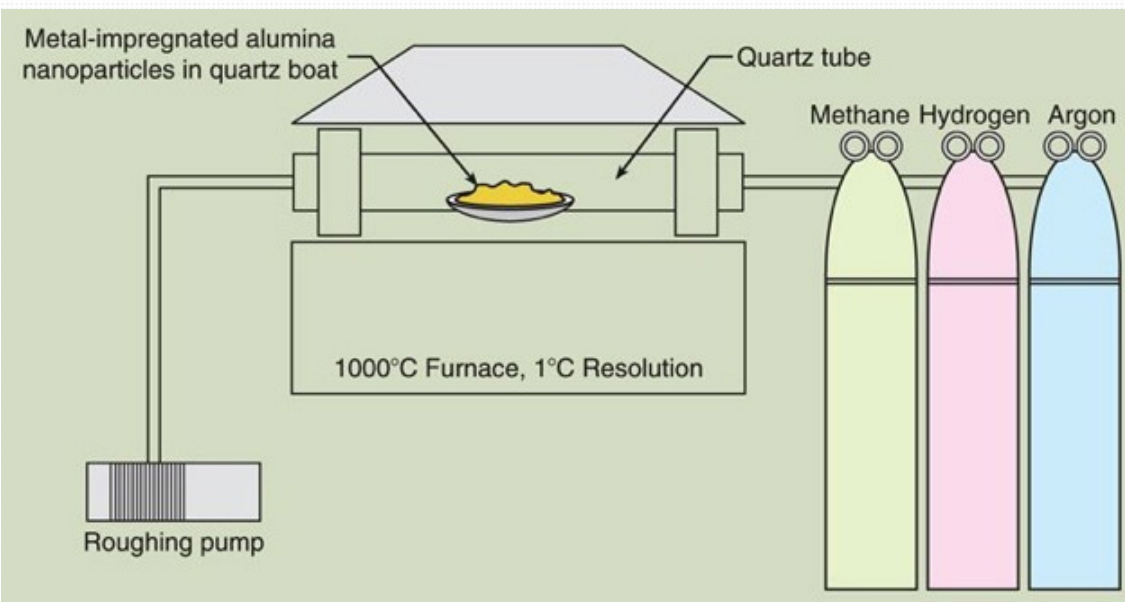




Хемиска депозиција од парна фаза (Chemical Vapor Deposition, CVD)



Најдобар начин за подготвување на
јаглеродни наноцевки со еден или повеќе сидови!



$t = 700^\circ\text{C}$

Катализатор: Fe, Co или Ni

Прекурсор на јаглерод:

- најчесто метан,
- CO,
- ацетилен,
- пропилен или
- етилен

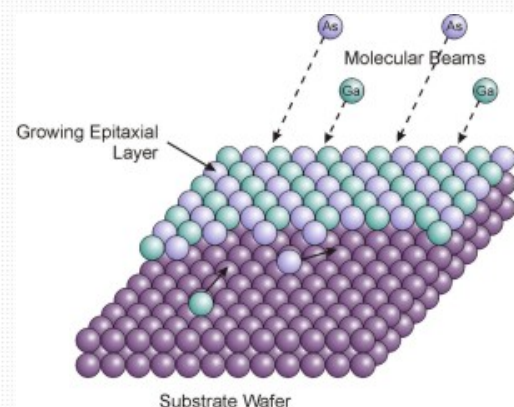
Нуклеацијата на наноцевките се одвива на
површината на честичките на катализаторот.



Епитаксија со молекуларен сноп (Molecular Beam Epitaxy, MBE)

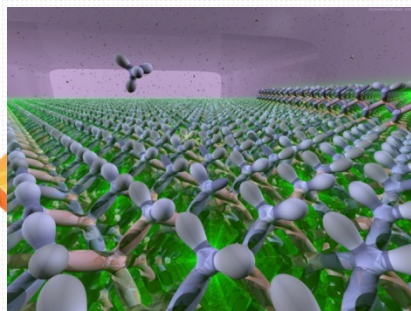


За подготвување на тенки филмови од метали, полупроводници и
изолатори, како и суперрешетки со голем квалитет!



Епитаксија → „epi“ + „taxis“
(збор со грчко потекло) површина распоред

Внимателно подредување на атомите на површината на
супстратот т.е . раст на монокристална супстанца на
површината на друга кристална фаза (супстрат).



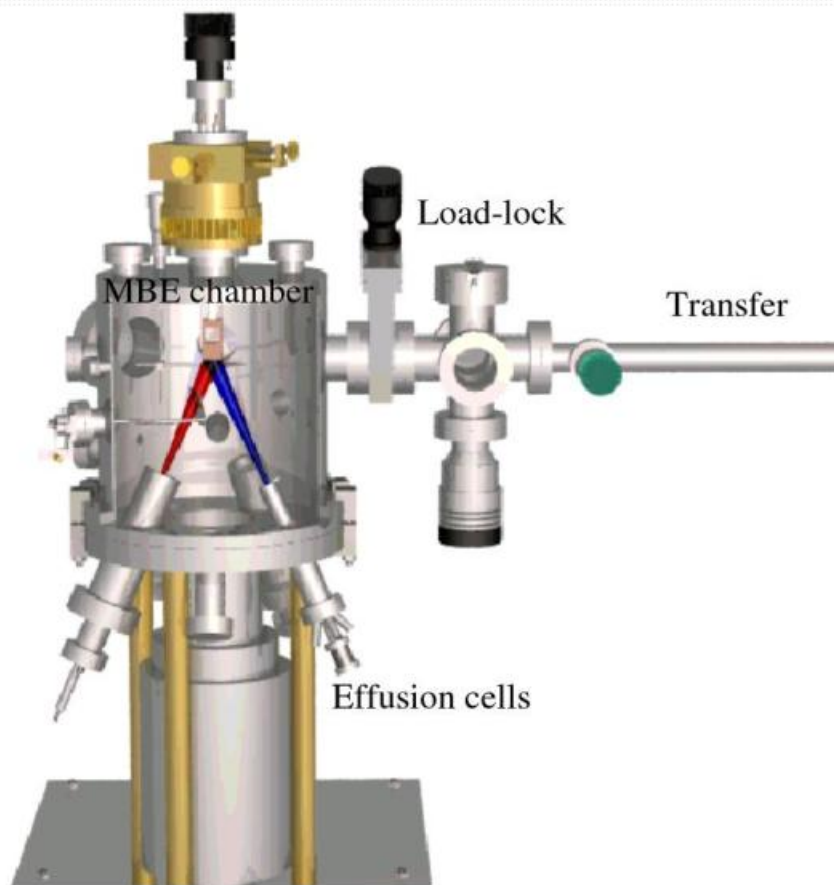
хомоепитаксија:

тенкиот филм и супстратот имаат ист
состав (пр. Si-Si)

хетероепитаксија: тенкиот филм и
супстратот имаат различен состав
(пр. Ga-As).



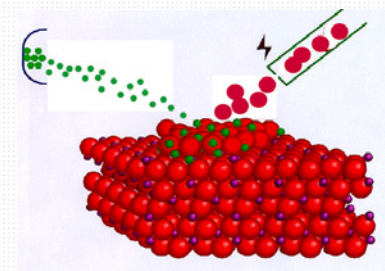
Епитаксија со молекуларен сноп (Molecular Beam Epitaxy, MBE)



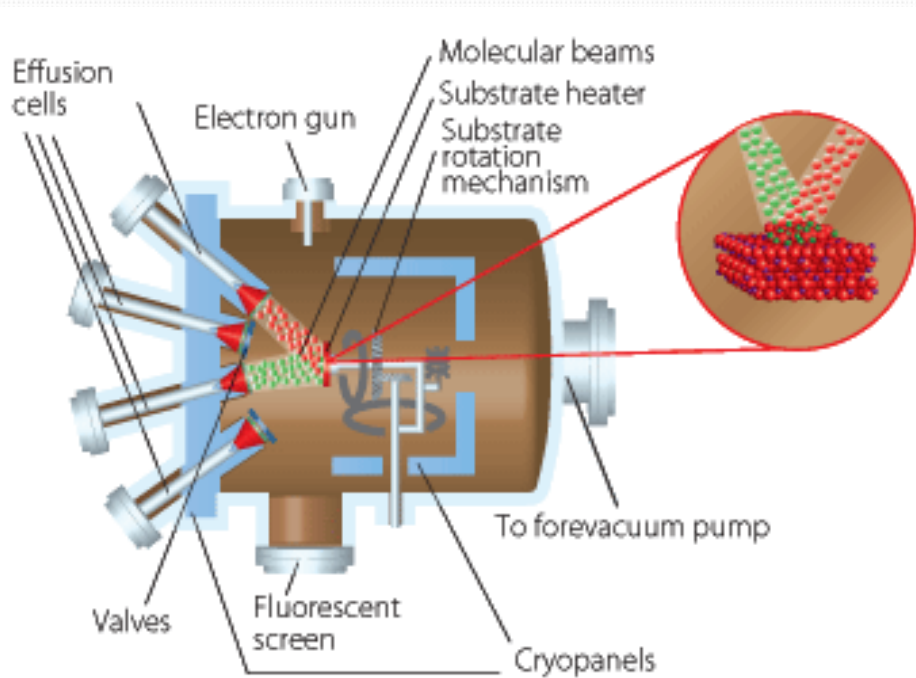
- ✓ Атомите, молекулите или кластерите се добиваат во ефузиона ќелија со сублимација на соодветниот ултрачист прекурсор (проста супстанца или соединение) (top-down)
- ✓ Најчесто 6-10 ефузиони ќелии



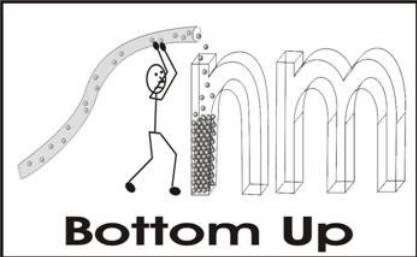
Епитаксија со молекуларен сноп



Депозиција на атомски слој по атомски слој!



- ❑ Зборчето „сноп“ означува дека атомите (од изворот) не взаимодействуваат меѓусебно, ниту со други потенцијално присутни честички, се додека не дојдат до површината на супстратот.
- ❑ Во услови на ултра-висок вакуум (за да се спречи онечистување на продуктот)
- ❑ Мала брзина на депозиција ($1\mu\text{m/h}$) (која овозможува исклучително мала концентрација на дефекти во структурата)
- ❑ Епитаксијален слој (монокристална структура)
- ❑ Кристални супстрати (најчесто) при повисоки температури (за да се поттикне дифузија долж површината)

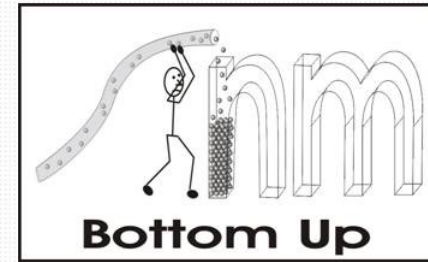


Епитаксија со молекуларен сноп (Molecular Beam Epitaxy, MBE)

Контролни механизми за квалитетот на продуктот

- ✓ Оже електронска спектроскопија
- ✓ Дифракција на високо енергетски електрони
- ✓ Масена спектрометрија

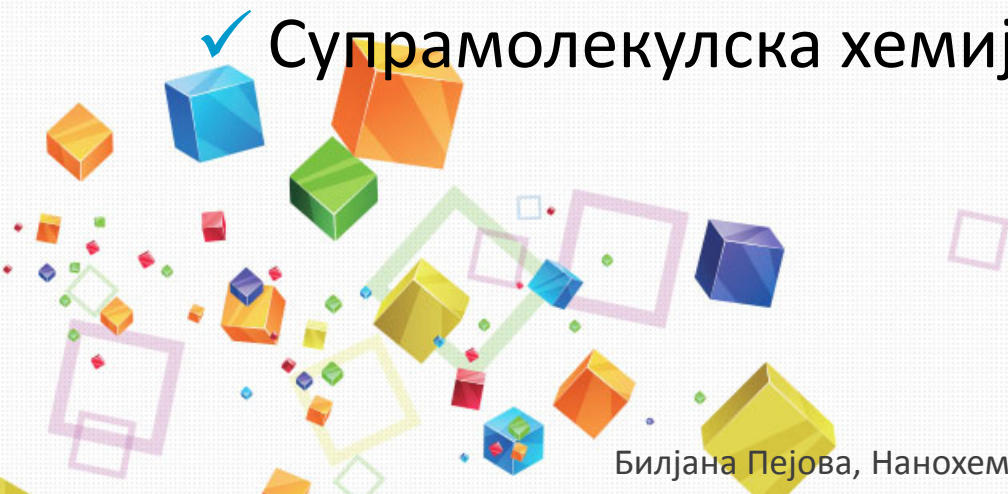




Нанотехнологија

ХЕМИСКИ СИНТЕЗИ ВО ТЕЧНА ФАЗА

- ✓ Сол-гел синтеза
- ✓ Електродепозиција
- ✓ Безелектродна депозиција
- ✓ Супрамолекулска хемија

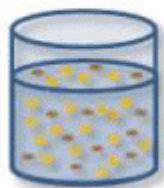




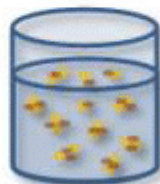
Хемиска синтеза во течна фаза

Сол-гел синтеза

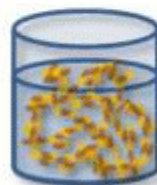
Precursors
solution



SOL



GEL



Колоидно
дисперзен
систем

цврста фаза
која содржи
течна фаза во
својата порозна
структура

суперкритична екстракција
на течна фаза

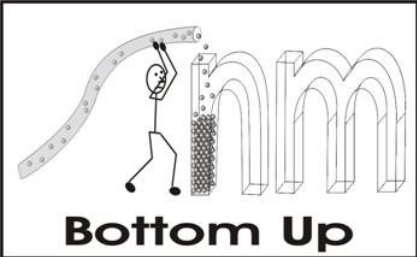
аерогел

несуперкритична екстракција
на течна фаза

ксерогел

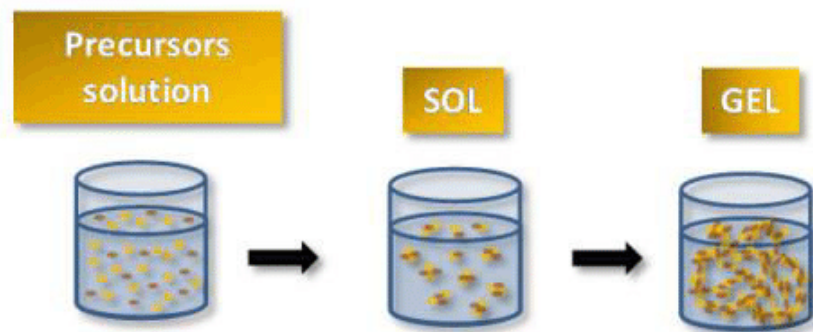
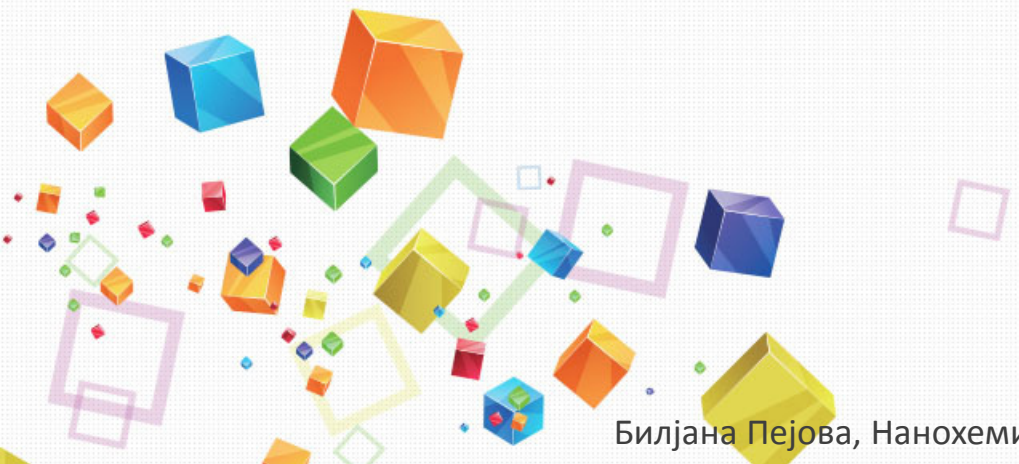
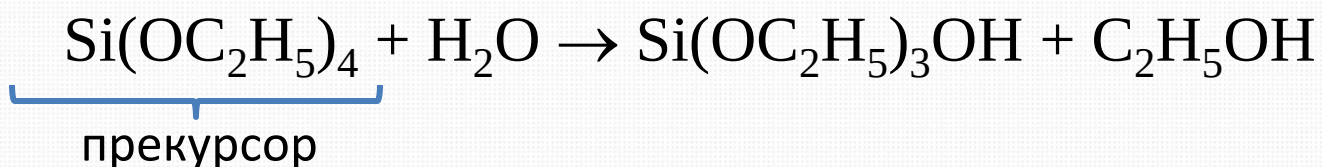
Прекурсори:

- неоргански соли
- органски соединенија кои содржат координациони центри (најчесто атоми на Si)

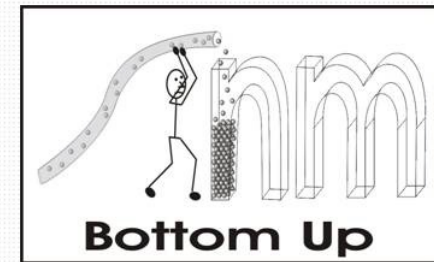


Хемиска синтеза во течна фаза

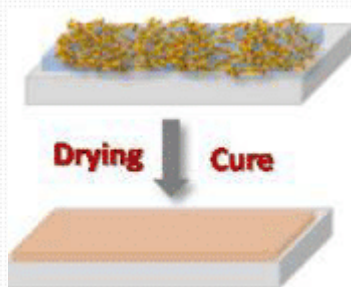
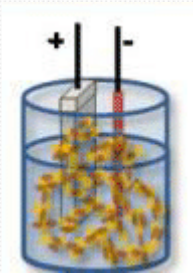
Сол-гел синтеза



Хемиска синтеза во течна фаза



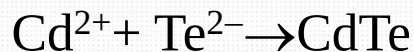
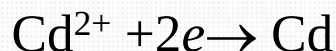
Електродна депозиција



Се темели на хемиски реакции во водени раствори на електролити индуцирани под дејство на електричен напон, а во согласност со Фарадејов закон.

$$F = N_A \cdot e$$

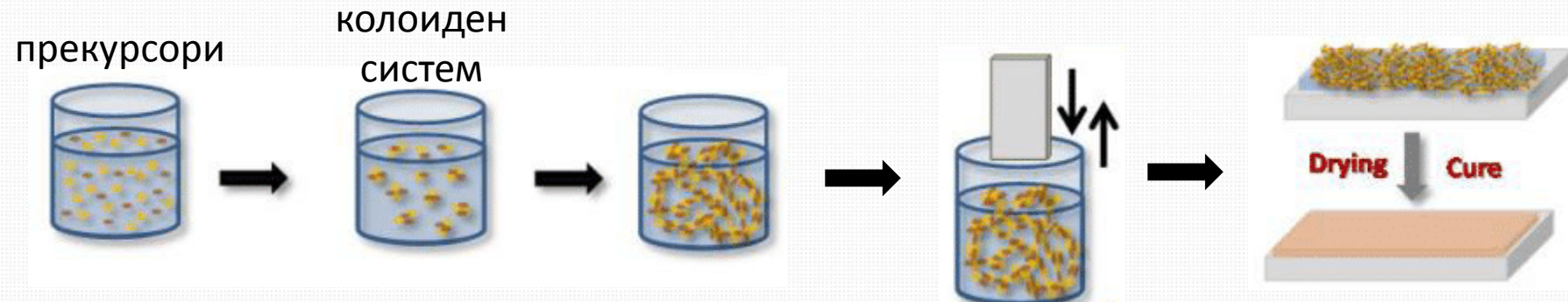
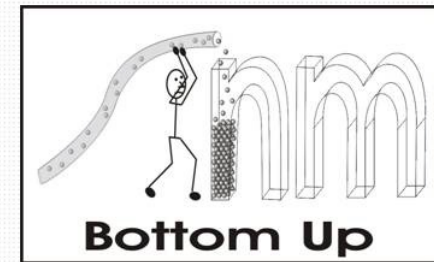
Катоден процес:



- ✓ Погоден за приготвување на тенки филмови од метали, метални оксиди и халкогениди
- ✓ Релативно ефтин метод
- ✓ Применлив во индустриски размери

Хемиска синтеза во течна фаза

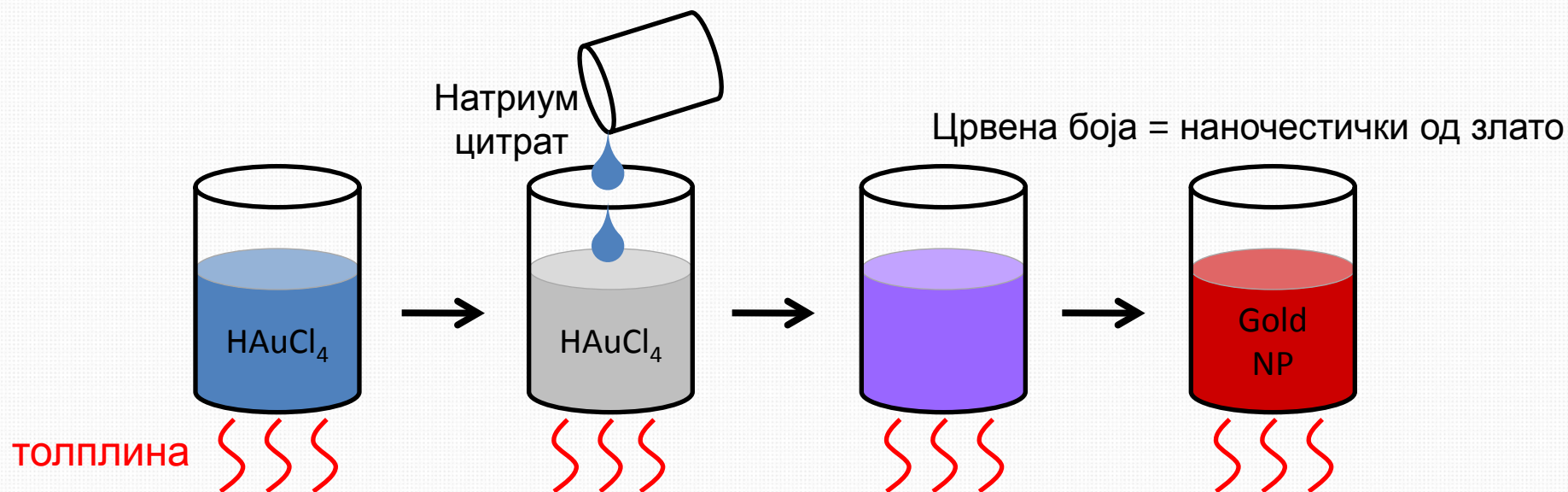
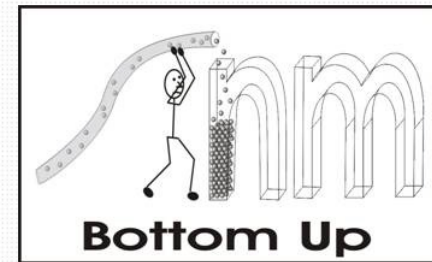
Безелектродна депозиција



- реакцијата меѓу прекурсорите резултира со презаситеност на растворот во однос на продуктот, односно со термодинамички нестабилен систем во кој на крај ќе се одвива процес на хомогена (во растворот) или хетерогена (на сидовите од реакциониот сад, на површината на супстратот и нечистотиите) нуклеација на продуктот.
- образуваните нуклеуси растат до нанометарски димензии во согласност со термодинамичките и кинетичките фактори.
- големината и формата на образуваните наноструктури може да се контролираат преку температурата, pH, концентрација на реактантите и времето

Хемиска синтеза во течна фаза

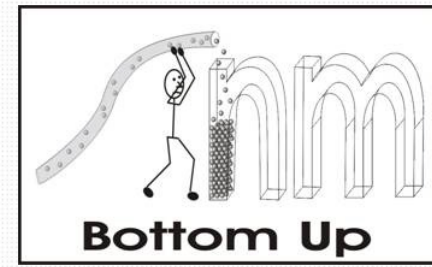
Безелектродна депозиција



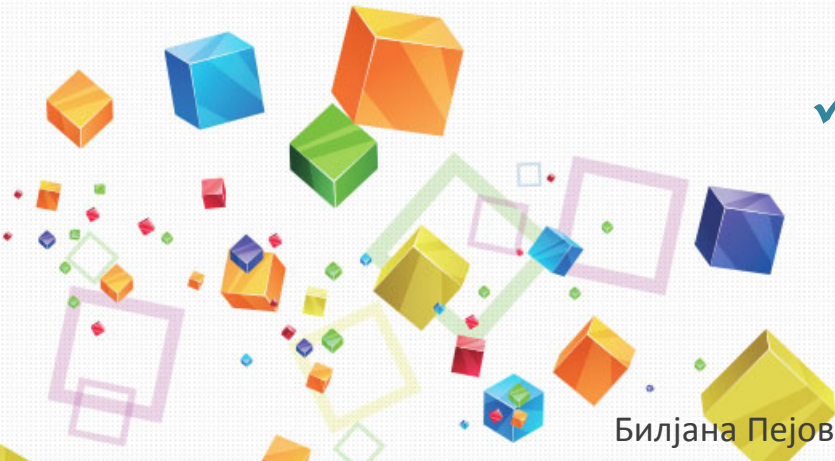
1. Водниот раствор на HAuCl_4 се загрева до вриење
2. Се додава натриум цитрат (редуктор)
3. Континуирано мешање и загревање околу 10 минути

Хемиска синтеза во течна фаза

Сонохемиска синтеза

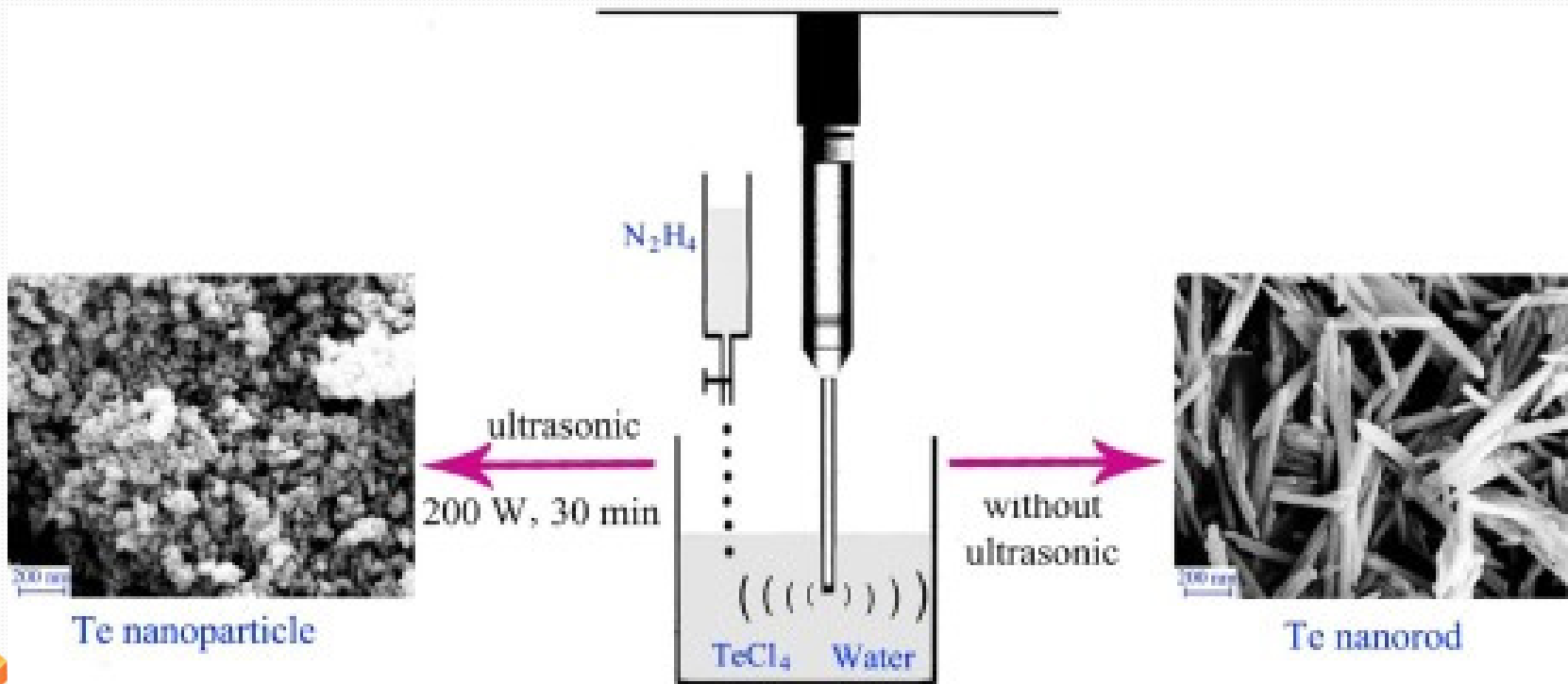
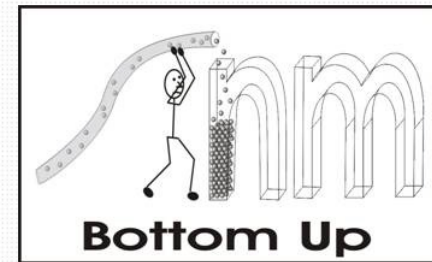


- ✓ Се темели на хемиски реакции во течна фаза во присуство на ултразвук (со интензитет 20kHz-10 MHz).
- ✓ Акустична кавитација: образување, раст и имплозија на меурчиња (исполнети со воздух).
- ✓ Ударен бран и микромлаз



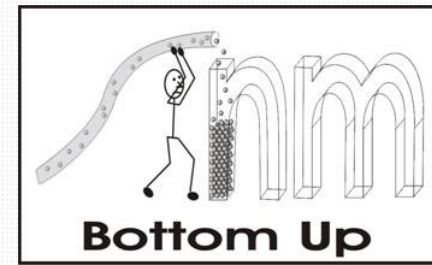
Хемиска синтеза во течна фаза

Сонохемиска депозиција

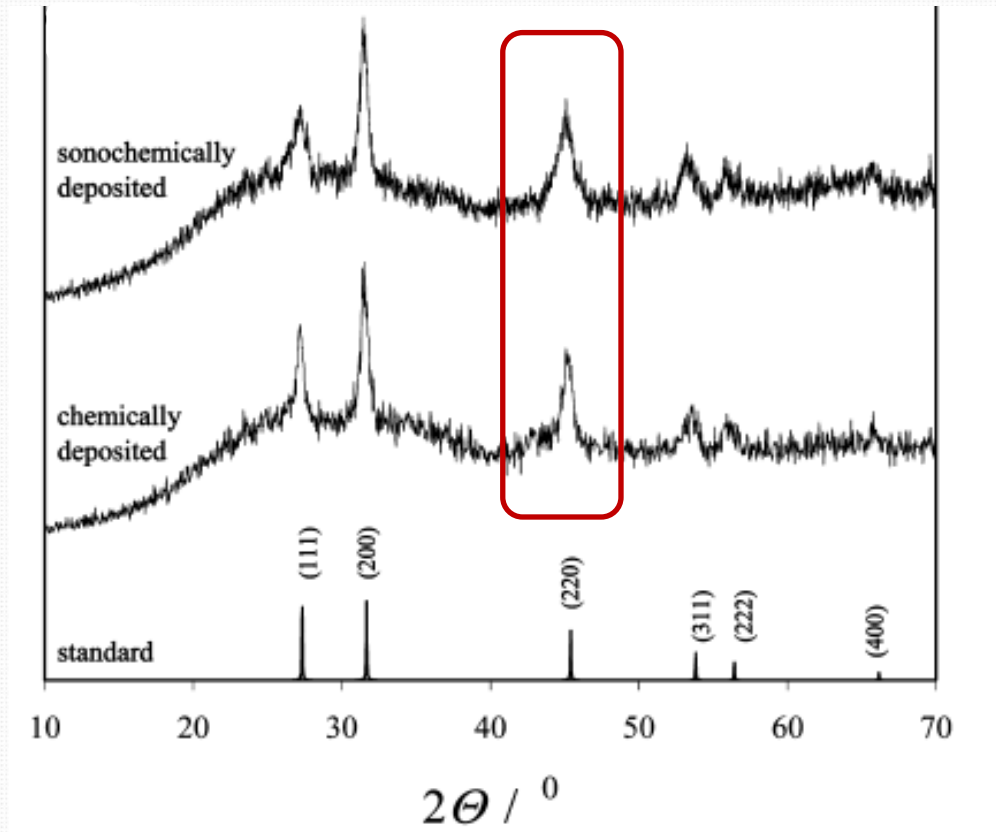


Хемиска синтеза во течна фаза

Сонохемиска депозиција

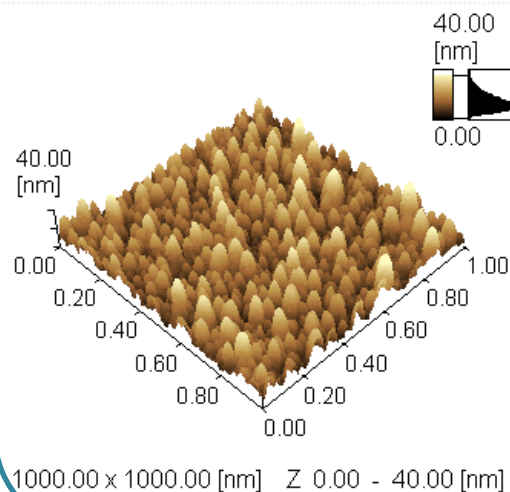
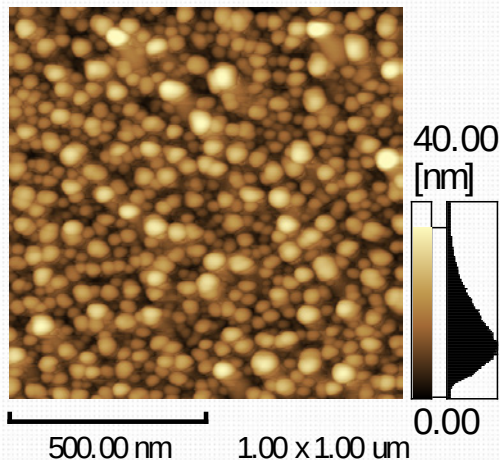
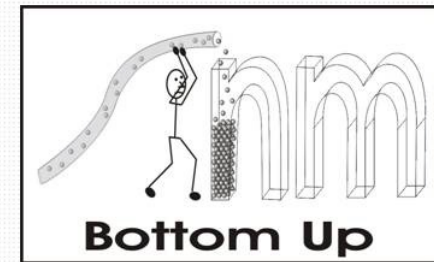


Разликите во полуширината на дифракционите максимуми упатуваат на разлика во големината на наночестичките.



Хемиска синтеза во течна фаза

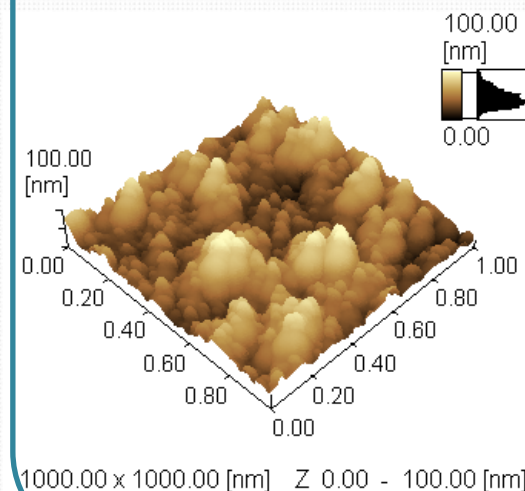
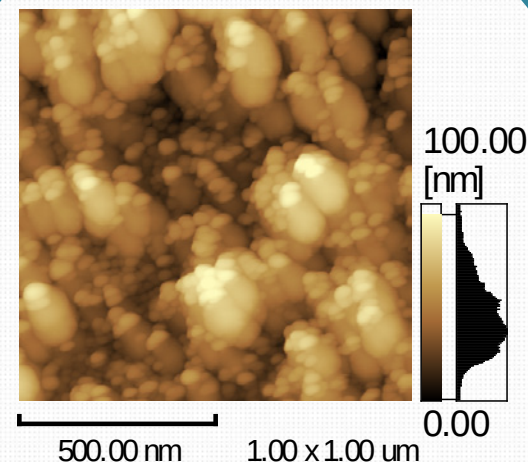
Сонохемиска депозиција



со
ултразвук



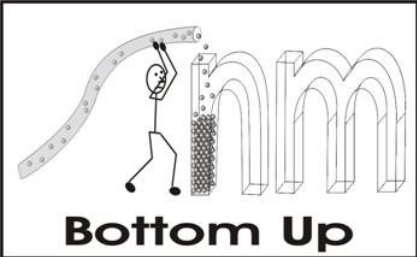
без
ултразвук



Ag₂O@Ag NPs

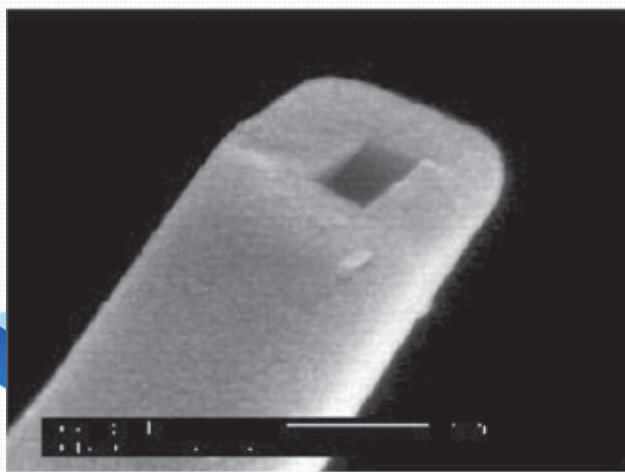
Билјана Пејова, Нанохемија и нанотехнологији, 2019/20

Ag NPs



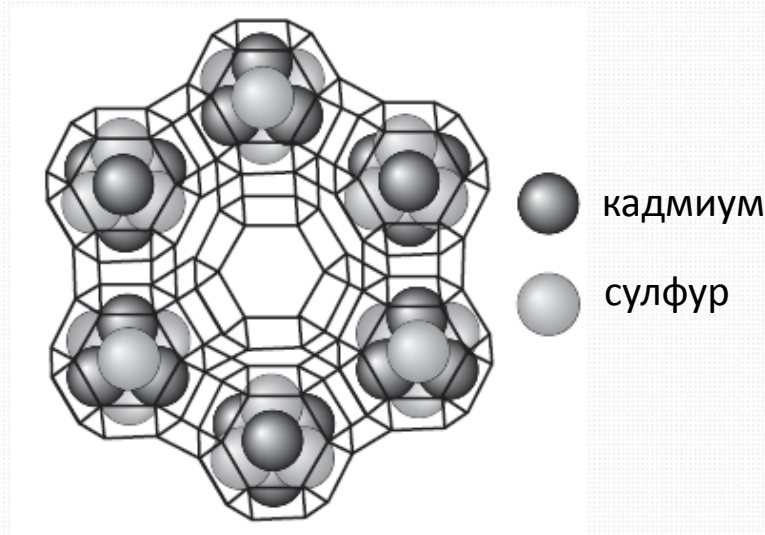
Синтези во присуство на калапи (Template synthesis)

- ✓ Таложење на површината на користениот калап и контролирање на процесот на растење на честичките (порозни наноматеријали)

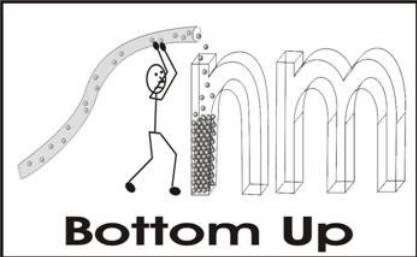


Наноцевка од SiO_2 израсната на површина од кристал од тартаратна киселина

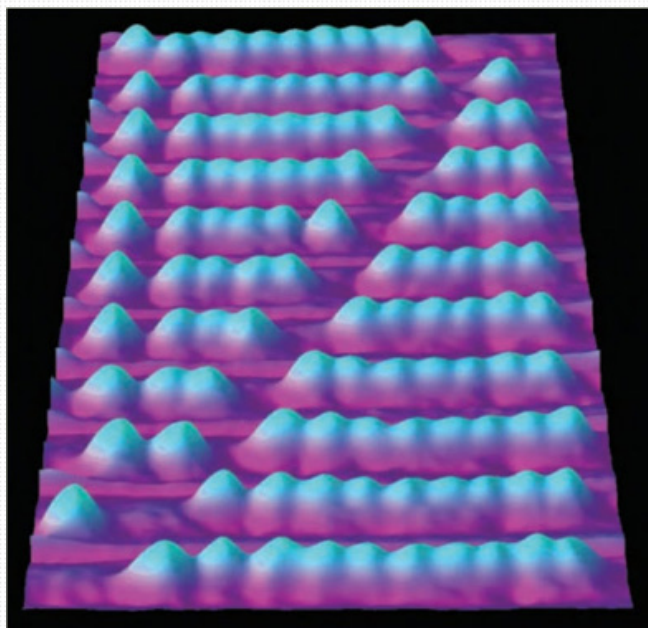
- ✓ Таложење во внатрешноста на користениот калап и контролирање на процесот на растење на честичките



Наночестички од Cd_4S_4 израснати во 3D празнините на зеолит



Самоподредување на наноматеријалите



„Молекулска сметалка“

- Самоподредување или самоорганизирање на атоми, молекули или наночестички кое резултира со креирање на наноструктурни материјали со висок степен на среденост на структурата
- Спонтан процес
- ВзаеMODEЈСТВА по пат на слаби, реверзибилни интеракции (водородни врски, електростатски и ван дер Валсови интеракции).
- Енергијата на резултантниот систем кореспондира на енергетскиот минимум
- Примери: насекаде околу нас
- Самоподредување во биолошките системи