

## Технологии наноструктур

7 сентября 2017

Классификация наноструктур и их фрагментов по конфигурации и химическому составу → принципы выбора технологии

Размерно-зависимые свойства веществ

Нанотехнологический проект – общая структура

Источники нанотехнологической информации

[tsir@elch.chem.msu.ru](mailto:tsir@elch.chem.msu.ru)

8-917-523-3243; 495-939-1321

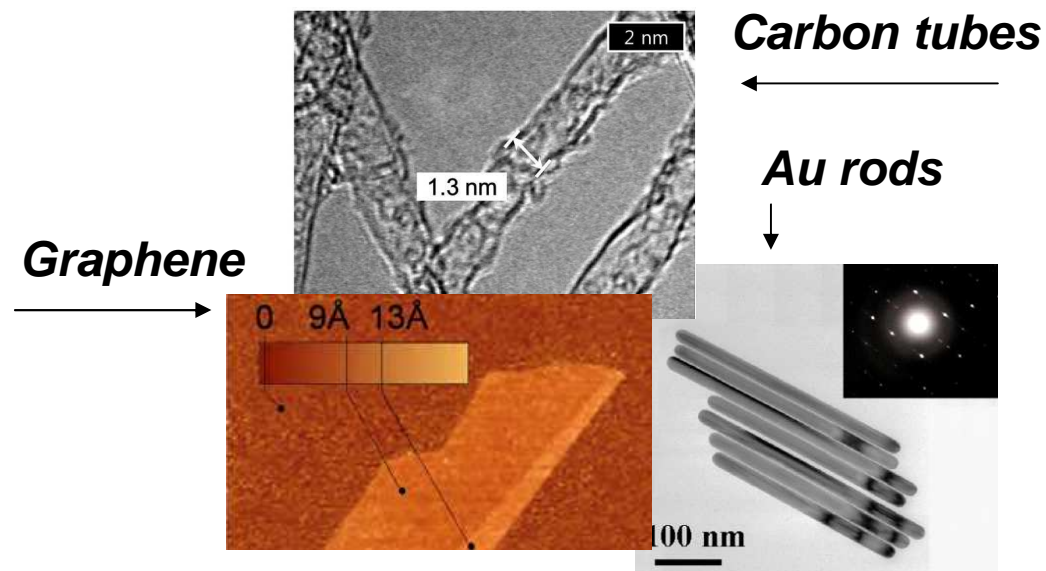
## Классификация

**I. Элементы наноструктур** - искусственные (синтетические) **низкоразмерные** объекты (*однородные по составу объекты с характерными размерами менее ~0.1 мкм в одном или более измерениях, если их свойства или свойства включающих их материалов (структур) существенно отличаются от свойств более крупных объектов того же состава*)

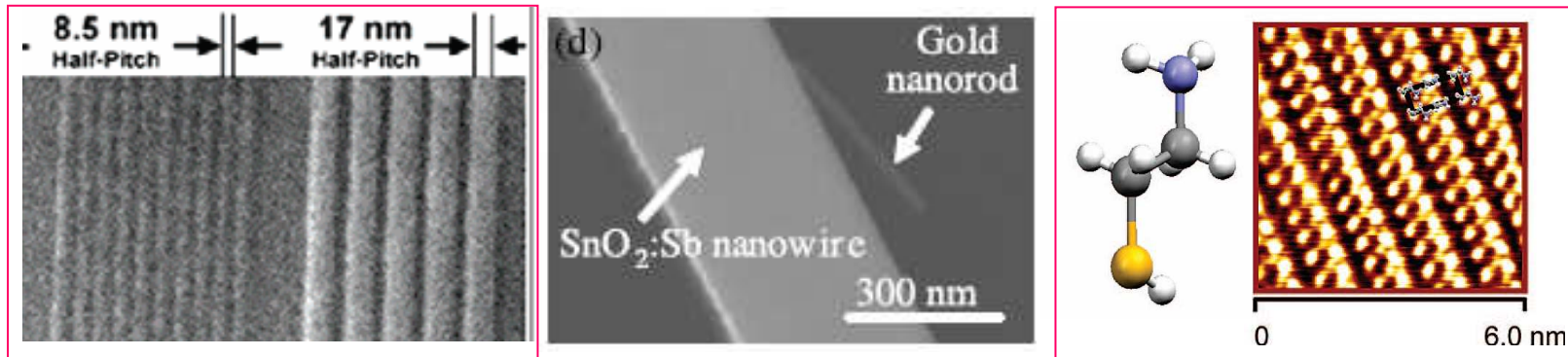
**I.1. Нанокристаллы и наночастицы**

**I.2. Нанотрубки и нанопроволоки**

**I.3. Двумерные нанобъекты** с характерными толщинами порядка размеров молекул



## Классификация



**II. Наноструктуры** – комбинации элементов **I.1 – I.3**, для которых наблюдаемые физические свойства (отклики) непосредственно определяются размерно-зависимыми свойствами элементов.

**II.1. Упорядоченные ансамбли** (многослойные и многополосные структуры и сетки) одинаковых твердых элементов на подложках.

**II.2. Твердотельные гибридные и гетероструктуры** на основе полупроводников, металлов и магнетиков

**II.3. Элементы или наборы элементов**, контролируемо **модифицированные** функциональными молекулами, мицеллами или биологическими объектами субмикронных размеров.

## Классификация «по веществу» (по реакционной способности)

### **Твердотельные наноструктуры:**

- Металлы и сплавы \* \*\*
- Углеродные материалы \* \*\* \*\*\*
- Кремний, оксид кремния \*
- Диэлектрические оксиды \* \*\*\*
- Бинарные полупроводники (II-VI, III-V)
- Многокомпонентные оксиды/оксофториды

### **«Soft» наноструктуры**

- Низкомолекулярные органические вещества \*\*\*
- Полимеры (непроводящие, проводящие) \* \*\* \*\*\*
- Полиэлектролиты \*\*\*
- Макромолекулы, содержащие редокс-центры

### **Компоненты «наноматериалов»**

- Цеолиты и слоистые алюмосиликаты
- Аморфные оксигидросиды
- Неорганические и гибридные молекулярные кристаллы

Для технологической  
**совместимости** важны:

- термическая стабильность
- химическая инертность в технологической среде
- температурная зависимость физических свойств
- отсутствие взаимодействий с веществами других элементов

\* Подложки    \*\* Контакты    \*\*\* Маски и матрицы

## Классификация технологических схем

Top-down  
Bottom-up

Формирование элементов → иммобилизация

Формирование наноструктур на подложке:

Локальное формирование элементов

Формирование ансамблей элементов

**Физические**

«Сухие» химические - процессы в газовой фазе, топохимические реакции

«Мокрые химические» (wet) – процессы в жидкостях и растворах

**Комбинированные**

Контролируемость (управляемость)



Варьируемые параметры  
технологического режима

Возможность мониторинга

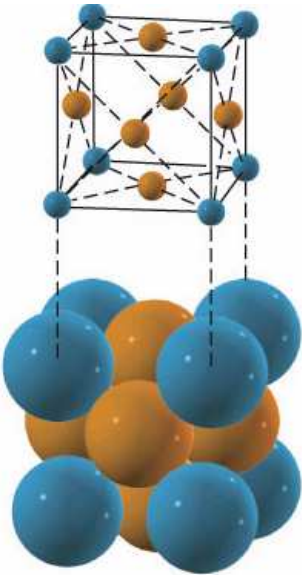
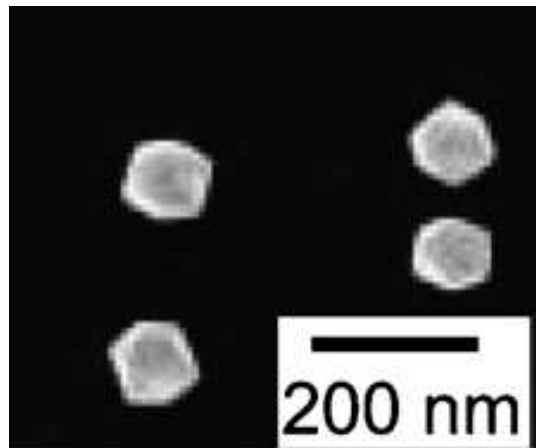
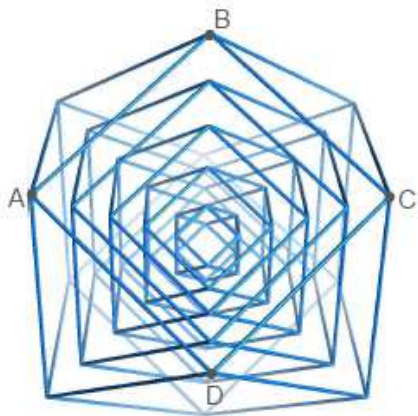


Совместимость с методами  
метрологического контроля

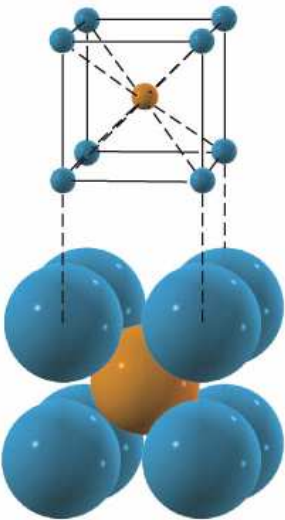
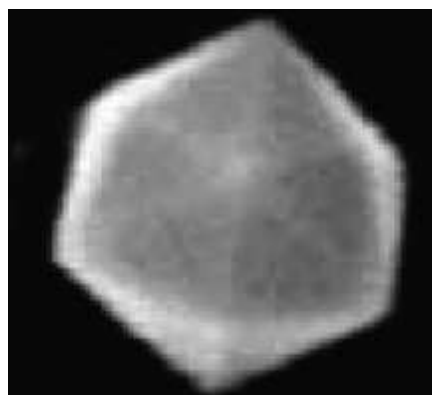
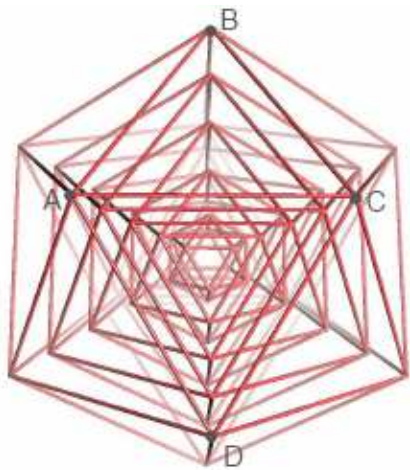
*Температура, время  
+ фото..., электро...*

*Применимость in situ*

**Размерно-зависимые свойства малых частиц.  
1. Геометрия (равновесная форма частицы)**



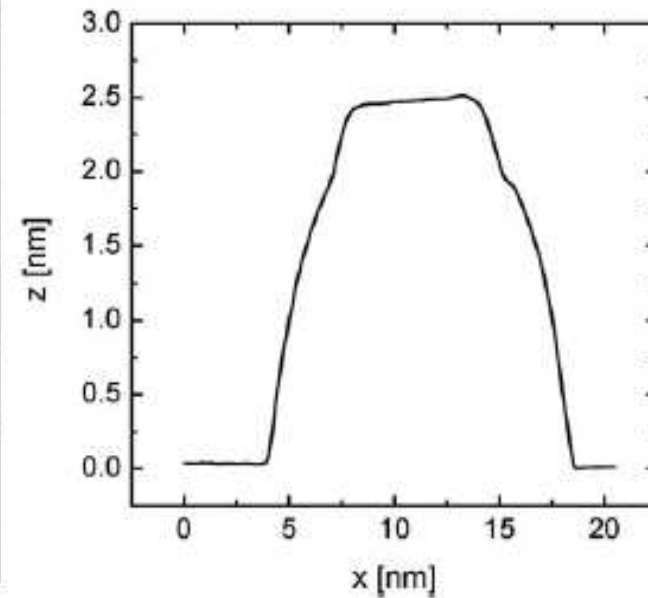
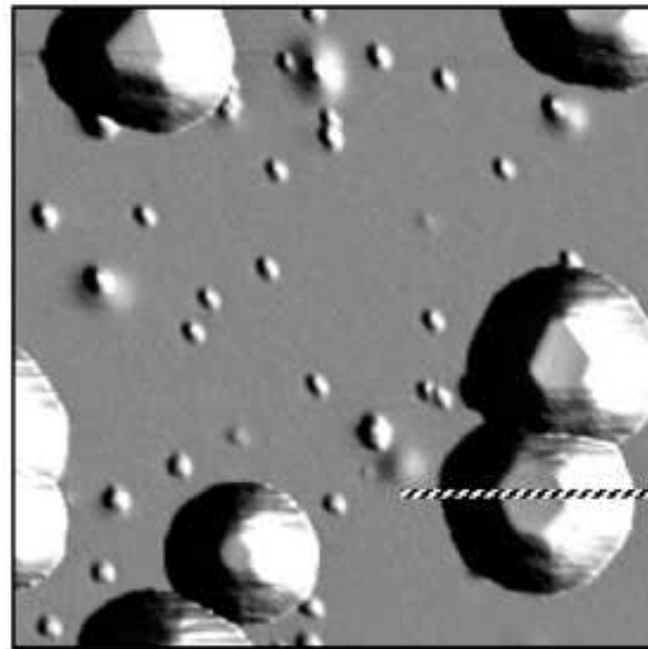
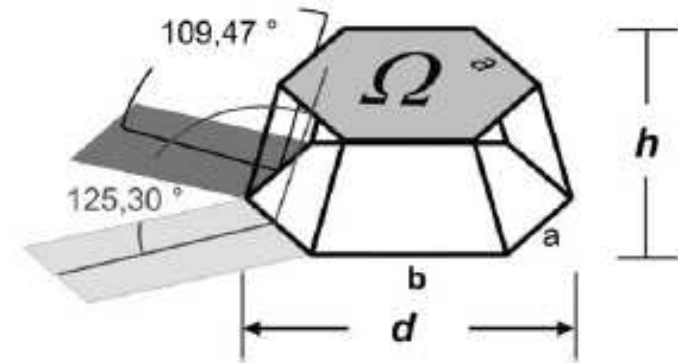
**Кубооктаэдр – кубическая гранецентрированная решетка (fcc)**



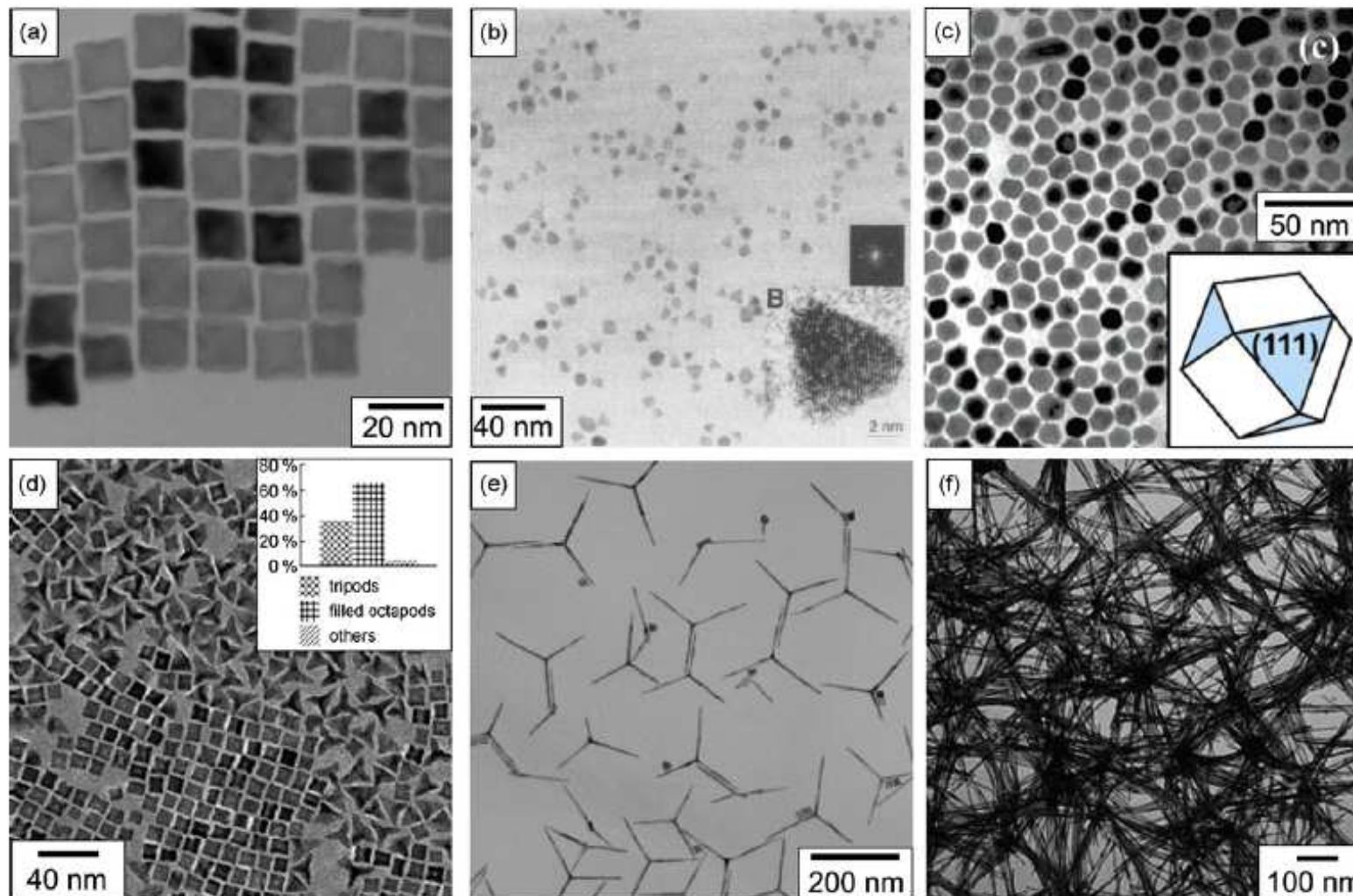
**Икосаэдр – кубическая объемноцентрированная решетка (bcc)**

**Фасетирование –**  
**– экспериментальные наблюдения**

Au на базисной грани пирографита  
(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)



**Устойчивые частицы разнообразной формы –  
– экспериментальные наблюдения (Pt)**





## Размерно-зависимые свойства малых частиц. 2. Геометрия (межатомные расстояния)

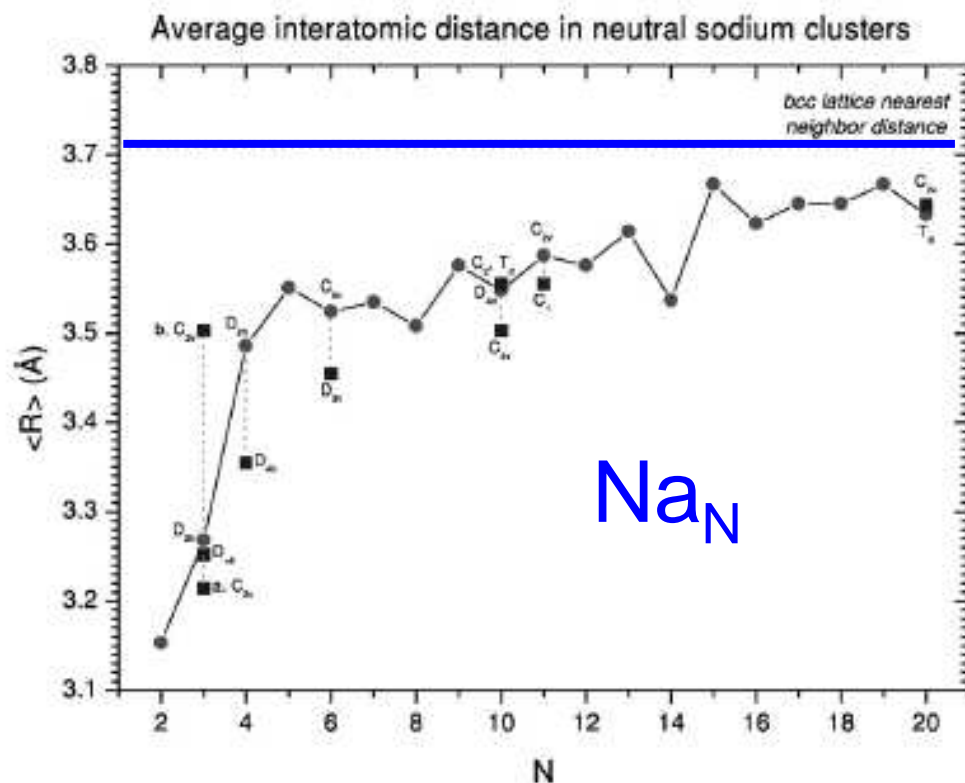
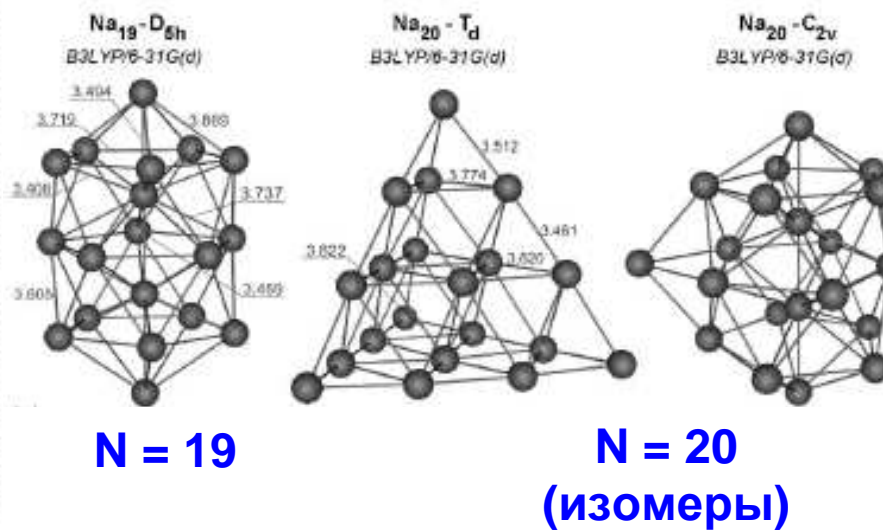


FIG. 3. Averaged bonding distance as a function of cluster size for optimized geometries of neutral sodium clusters. For some cluster numbers more than one isomer has been considered. In these cases, labels indicate the point symmetry group of the corresponding isomers. Geometries of the optimized clusters can be found in Fig. 1.

Phys Rev B 65 (2002) 053203

### Квантовохимическое моделирование



Коррелирует с экспериментом по уменьшению параметра решетки при переходе от массивного к дисперсному металлу

# Размерно-зависимые свойства малых частиц.

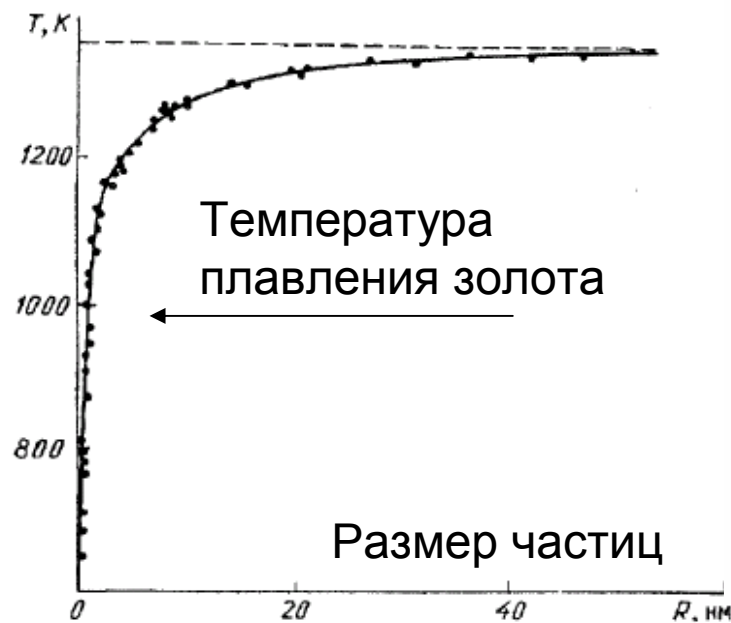
## 3. «Дополнительная» свободная энергия

$$A_{\text{равн}} = 4\pi r^2 \sigma$$

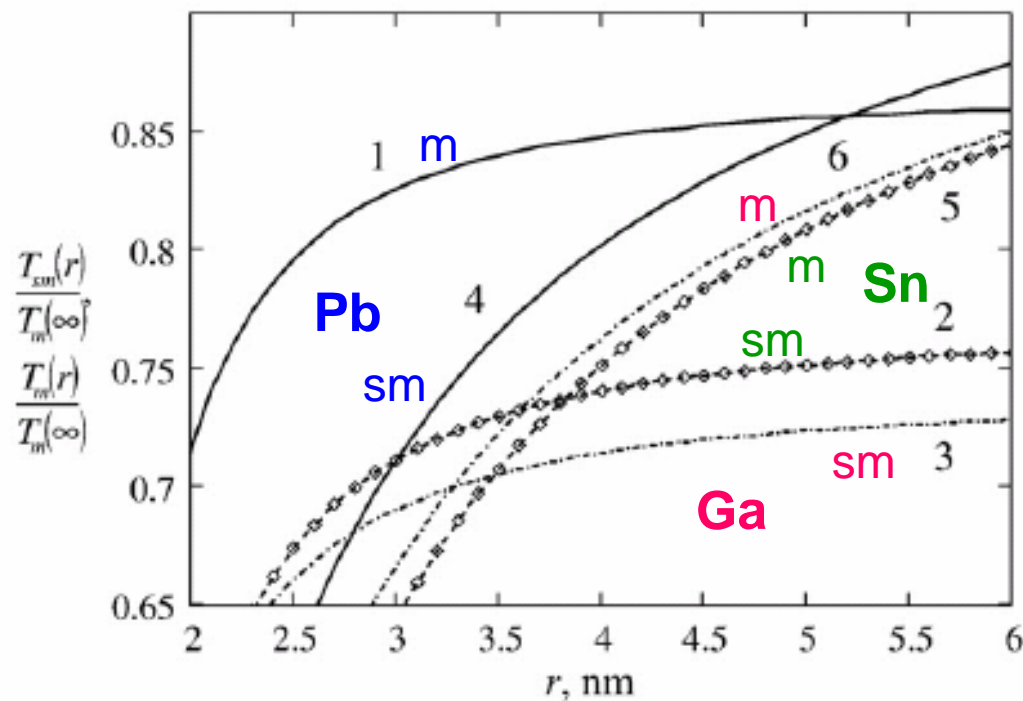
← Поверхностное натяжение  
(~ сотни мН/м)

↑  
Равновесная работа образования новой поверхности **одной** сферической частицы

Плавление (m) и приповерхностное плавление (sm)

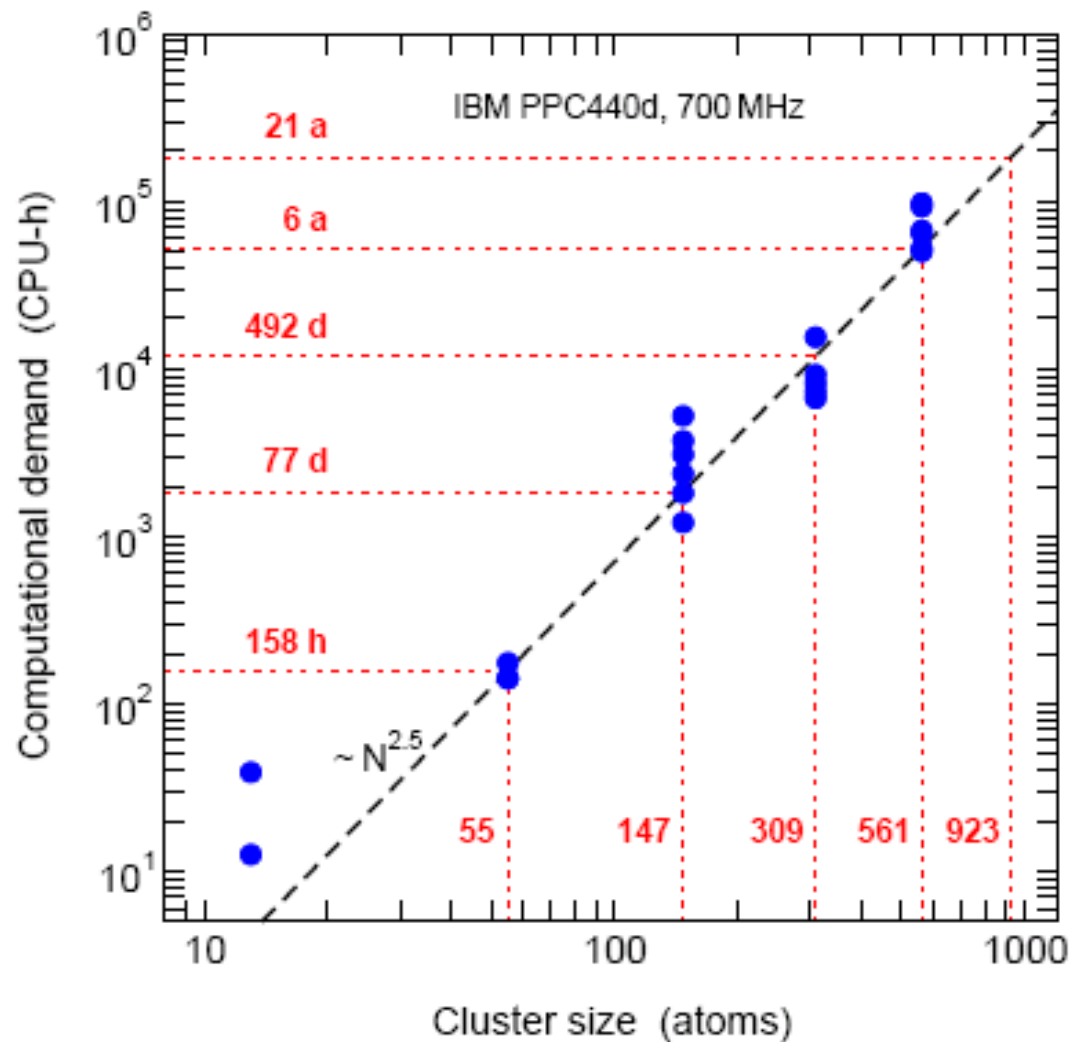


Phys. Rev A 13(1976)2287



Mater. Lett. 63(2009)1525

## Прогнозирование. Моделирование равновесных кластеров (the Density Functional Theory, DFT)



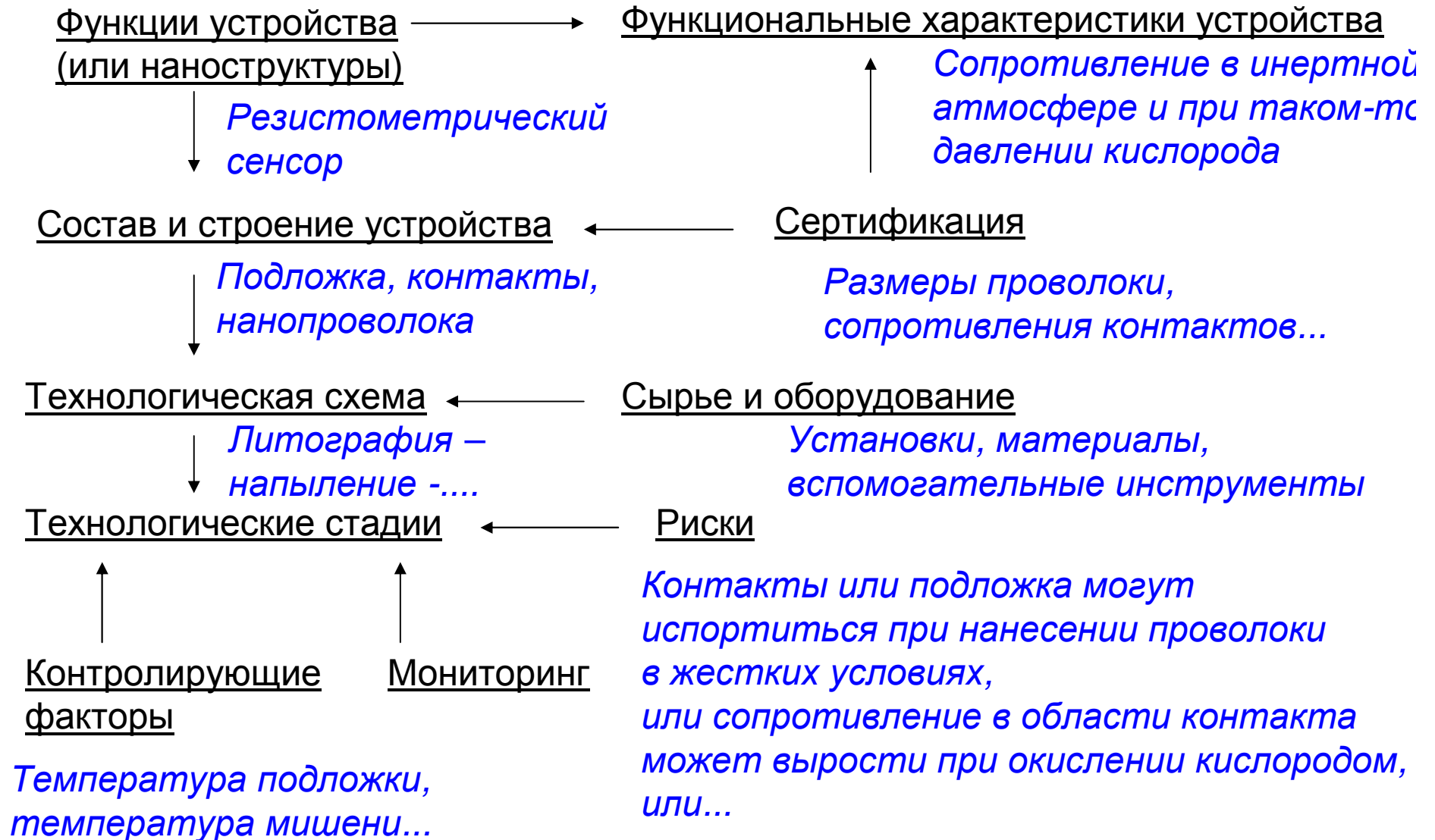
### Проблемы:

- масштабирование
- учет среды
- учет взаимодействия с подложкой

NIC Series, V. 39, pp. 161-168, 2008

<http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume39>

# ПРОЕКТЫ



**Текст синим написан для примера! – он не отвечает полностью проработанному проекту!**

## **Некоторые книги и обзоры – но доступ к полным текстам не очевиден**

Z. Li, C. Wang, One-Dimensional nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers, Berlin Heidelberg, Springer, 2013.

E. Knystautas, Engineering Thin Films and Nanostructures with Ion Beams, CRC Press, 2005.

V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, Epitaxy of Nanostructures, Berlin Heidelberg, Springer, 2004.

D. Natelson, Nanostructures and Nanotechnology, Cambridge University Press, 2015.

Nanoscience. Volume 1, Nanostructures through chemistry (editor P. O'Brain), Royal Society of Chemistry, 2012.

Nanostructures (editors O. de Oliveira, Jr, M. Ferreira, A. Luzia Da Róz, F. Leite), Elsevier, 2017.

M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, Fabrication of Nanostructures by Plasma Electrolysis, Wiley-VCH, 2010.

Functional Nanostructures. Processing, Characterization, and Applications (editor S. Seal), N.-Y., Springer, 2008.

B. I. Kharisov, O. V. Kharisova, U. O. Méndez, Handbook of less-common nanostructures, CRC Press, 2012.

V. G. Dubrovskii, Nucleation Theory and Growth of Nanostructures, Berlin-Heidelberg, Springer, 2014.

[J. Z. Zhang](#), [Z.-l. Wang](#), [J. Liu](#), [S. Chen](#), [G-y. Liu](#), Self-Assembled Nanostructures, Springer US, 2004.

Size Effects in Nanostructures: Basics and Applications (editors V. Kuncser, L. Miu, Springer, 2014.

M. Aliofkhazraei, Two-dimensional nanostructures, CRC Press, 2012.

Encyclopedia of Nanoscience & Nanotechnology (editor H. S. Nalwa), American Scientific Publishers, 2004.

X.N. Xie, H.J. Chung, C.H. Sow, A.T.S. Wee, Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography, Materials Science and Engineering: R: Reports 54 (2006) 1-48.

S. Kramer, R. R. Fuieler, C. B. Gorman, Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers, Chem. Rev. 103 (2003) 4367-4418.

H.-J. Gao, L Gao, Scanning tunneling microscopy of functional nanostructures on solid surfaces: Manipulation, self-assembly, and applications, Progr. Surface Sci. 85 (2010) 28-91.

### **Книги и обзоры по наноструктурам определенной функциональности**

Magnetic Nanostructures in Modern Technology: Spintronics, Magnetic MEMS and Recording (editors B.Azzerboni, G. Asti, L. Pareti, M. Ghidini), Springer, 2008.

B. Aktaş, L. Tagirov, F. Mikailov, Magnetic Nanostructures, Springer, 2007

Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications (Artech House Semiconductor Materials and Devices Library)(editor T. Steiner), Artech House Publishers, 2004.

P.C. Ray, Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing, Chem. Rev. 110 (2010) 5332-5365.

Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures (editor Carlo Lamberti), Elsevier, 2013.

M. Henini, Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics, Elsevier, 2008.

T. Ihn, Semiconductor Nanostructures, Oxford Univ. Press, 2010.

E. Menard, M. A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, J. A. Rogers, Micro- and Nanopatterning Techniques for Organic Electronic and Optoelectronic Systems, Chem. Rev. 107 (2007) 1117 - 1160.

S.M.Gatis, Surface Chemistry in the Chemical Vapor Deposition of Electronic Materials, Chem. Rev. 96 (1996) 1519 - 1532.

P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, S. Coyle, M. E. Abdelsalam, Optical properties of nanostructured metal films, Faraday Discussions 125 (2004) 117-132.

K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, H.-J. Freund, Photochemistry on Metal Nanoparticles, Chem. Rev. 106 (2006) 4301-4320.

В.А.Богатырев, Л.А. Дыкман, Н.Г.Хлебцов, Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом (пособие), Саратов, СГУ, 2009.



## **Книги и обзоры, посвященные отдельным системам и материалам**

C. Jagadish, S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Processing, Properties, and Applications, Elsevier, 2006.

M. Willander, Zinc Oxide Nanostructures. Advances and Applications, Stanford Pub., CRC Press, 2014.

C. Anastasescu, S. Mihaiu, S. Preda, M. Zaharescu, 1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods, Springer, 2016.

N. Yahya, Carbon and Oxide Nanostructures. Synthesis, Characterisation and Applications, Berlin-Heidelberg, Springer, 2011.

CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications (editors R. Triboulet, P. Siffert), Elsevier, 2009.

S. Ciampi, J. B. Harper, J. J. Gooding, Wet chemical routes to the assembly of organic monolayers on silicon surfaces via the formation of Si–C bonds: surface preparation, passivation and functionalization, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 2158-2183.

Л.М.Блинов, Лэнгмюровские пленки, УФН 155 (1988) 443-480.

A.Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, Chem. Rev. 96 (1996) 1533-1554.

R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, Patterning self-assembled monolayers, Progr. Surface Sci. 75 (2004) 1-68.

R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray\*, Gold Nanoparticles: Past, Present, and Future, Langmuir 25 (2009) 13840-13851.

M. J. Allen, V.C. Tung, R. B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, Chem. Rev. 110 (2010) 132-145.

P. M. Ajayan, Nanotubes from Carbon, Chem. Rev. 99 (1999) 1787-1799.