

Технологии наноструктур

4 сентября 2014

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

Размерно-зависимые свойства веществ

Задача по химическим методам получения наноструктур

tsir@elch.chem.msu.ru

8-917-523-3243; 939-1321

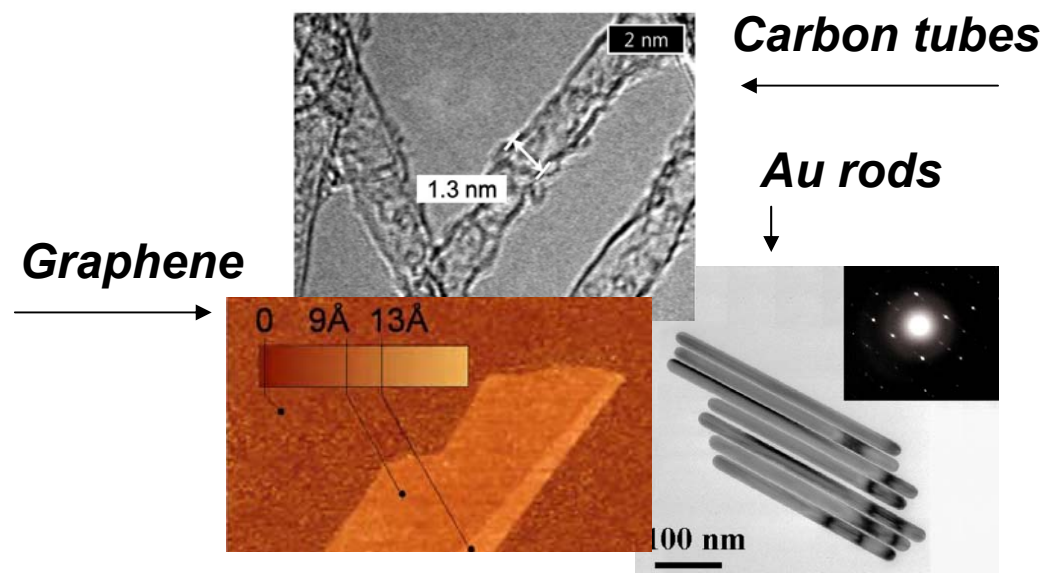
Классификация

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*)

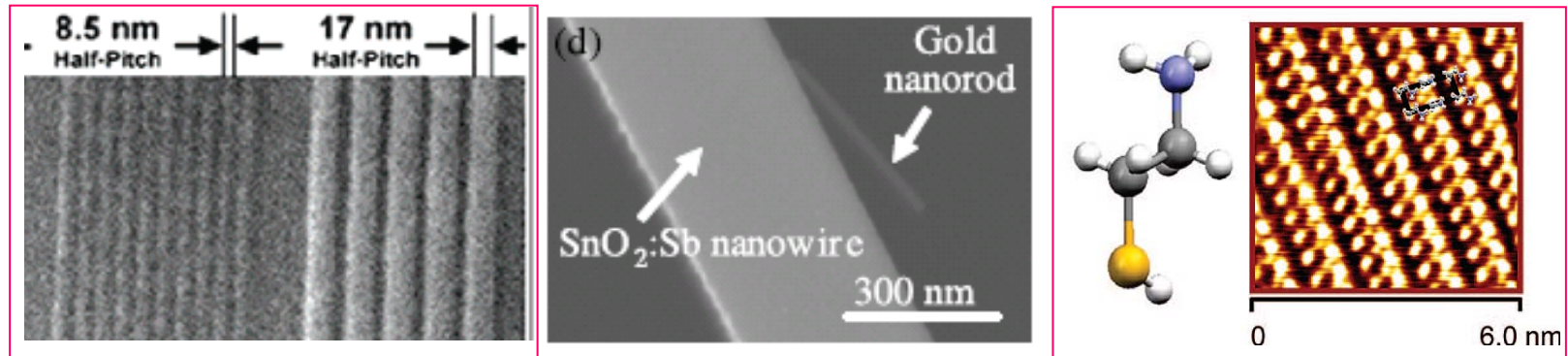
I.1. Нанокристаллы и наночастицы

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

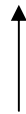
Физические

«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



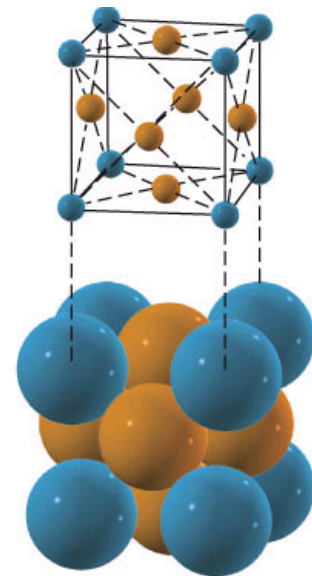
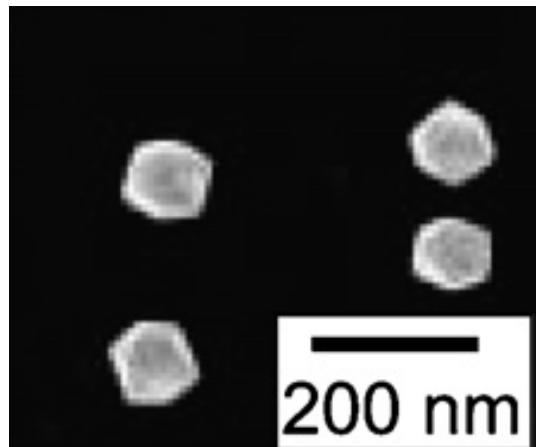
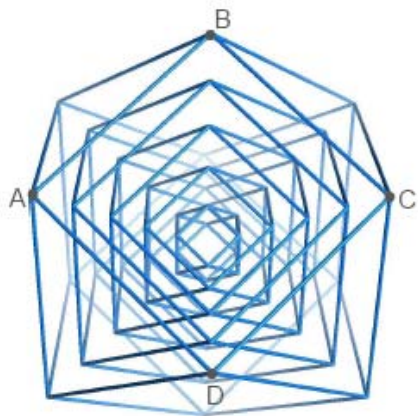
Совместимость с методами
метрологического контроля

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

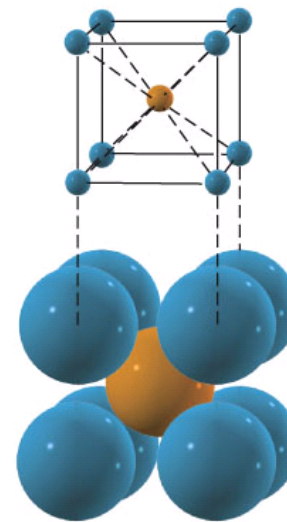
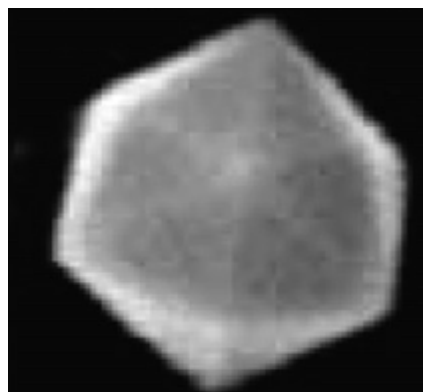
Применимость in situ

Размерно-зависимые свойства малых частиц.

1. Геометрия (равновесная форма частицы)



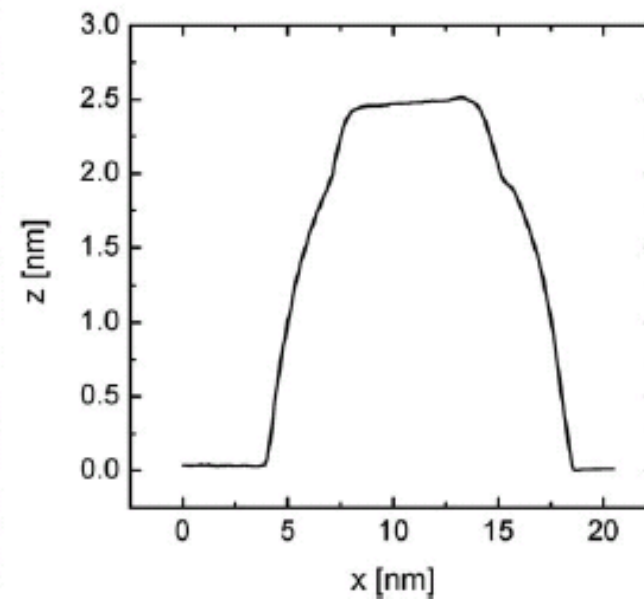
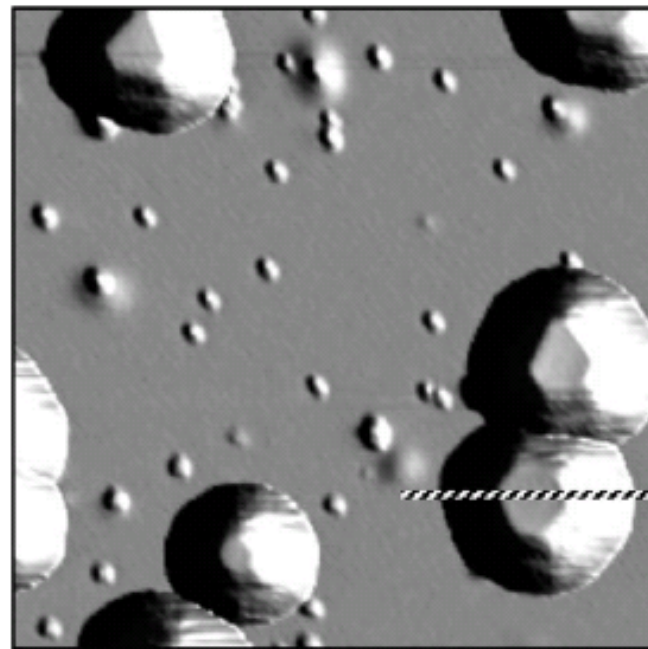
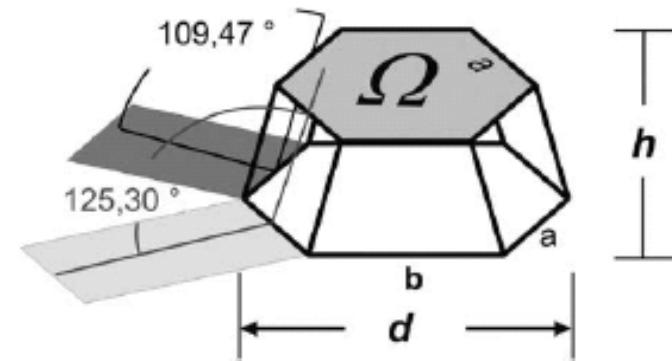
Кубооктаэдр – кубическая **гранецентрированная** решетка (**fcc**)



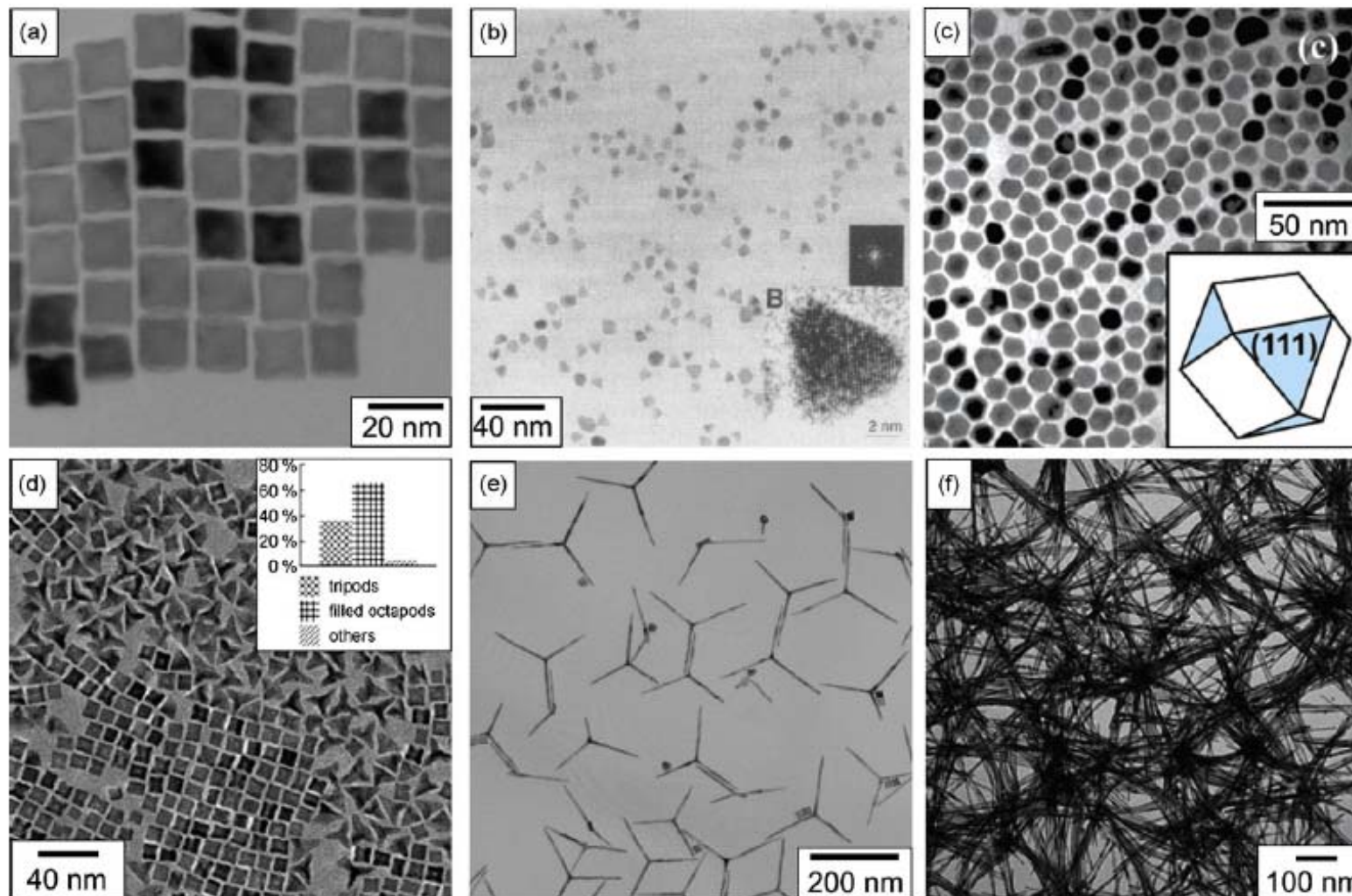
Икосаэдр – кубическая **объемноцентрированная** решетка (**bcc**)

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)

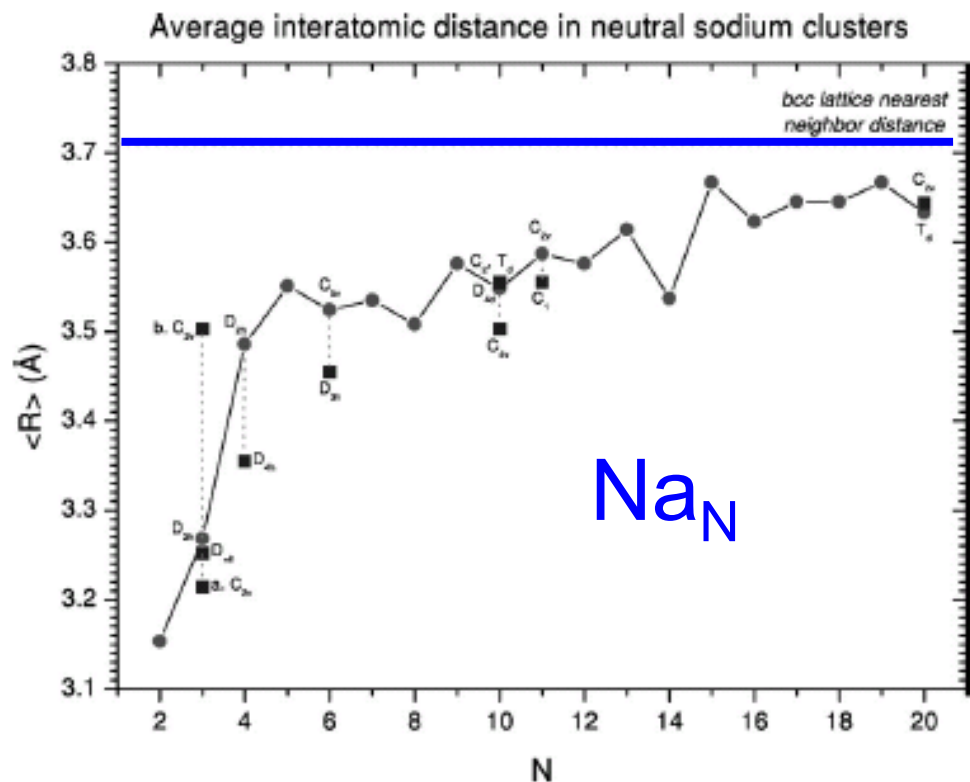
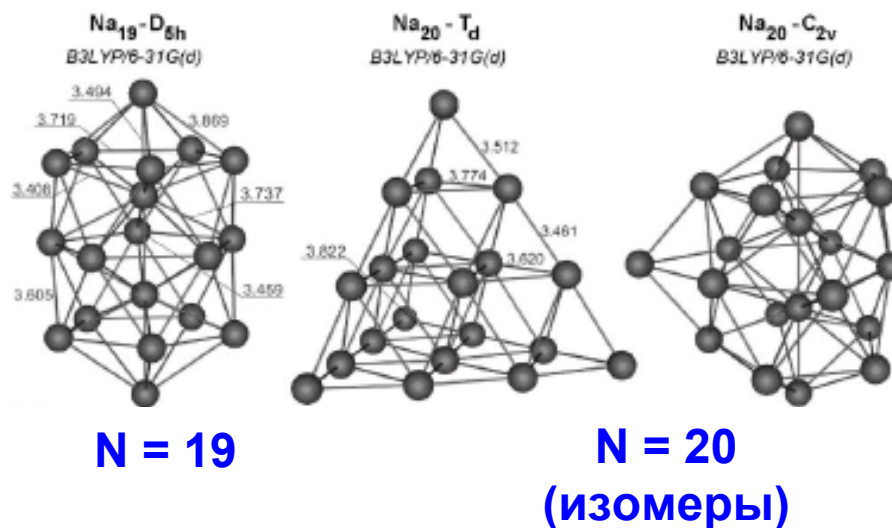


FIG. 3. Averaged bonding distance as a function of cluster size for optimized geometries of neutral sodium clusters. For some cluster numbers more than one isomer has been considered. In these cases, labels indicate the point symmetry group of the corresponding isomers. Geometries of the optimized clusters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

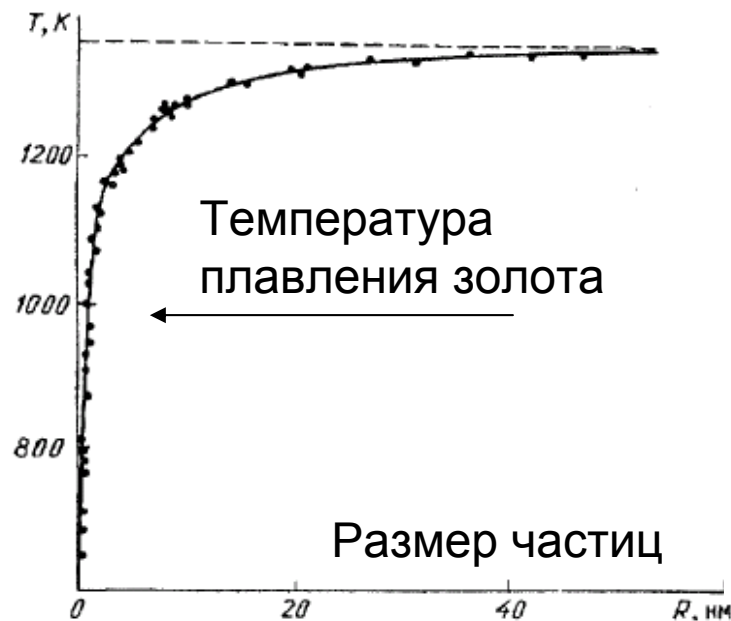
3. «Дополнительная» свободная энергия

$$A_{\text{равн}} = 4\pi r^2 \sigma$$

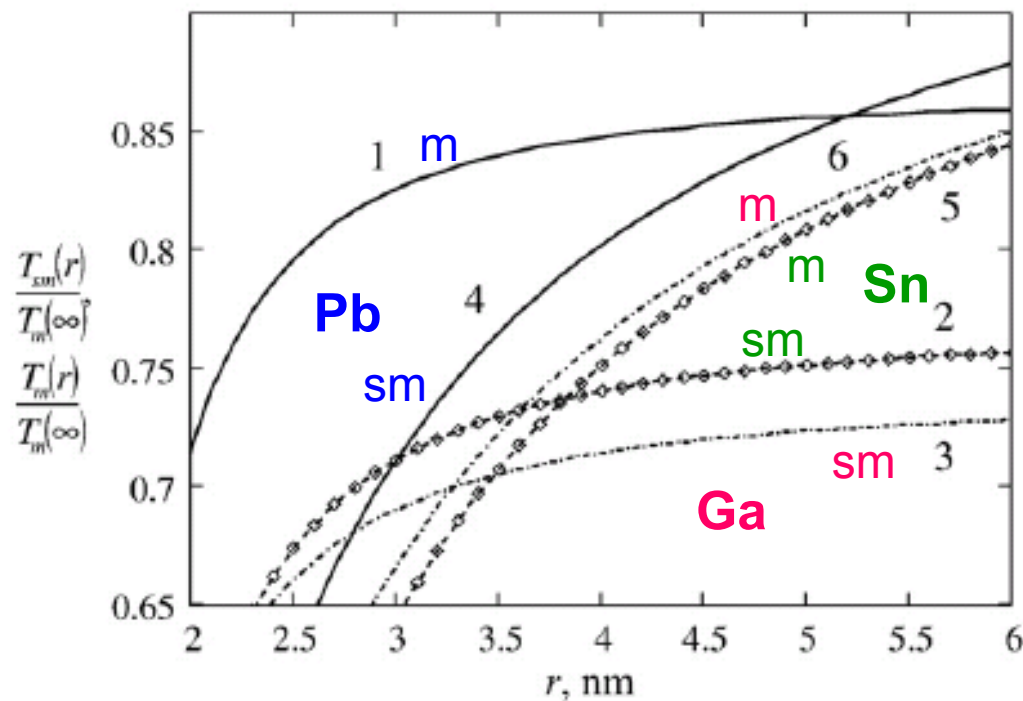
← Поверхностное натяжение
(~ сотни мН/м)

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

Плавление (m) и приповерхностное плавление (sm)

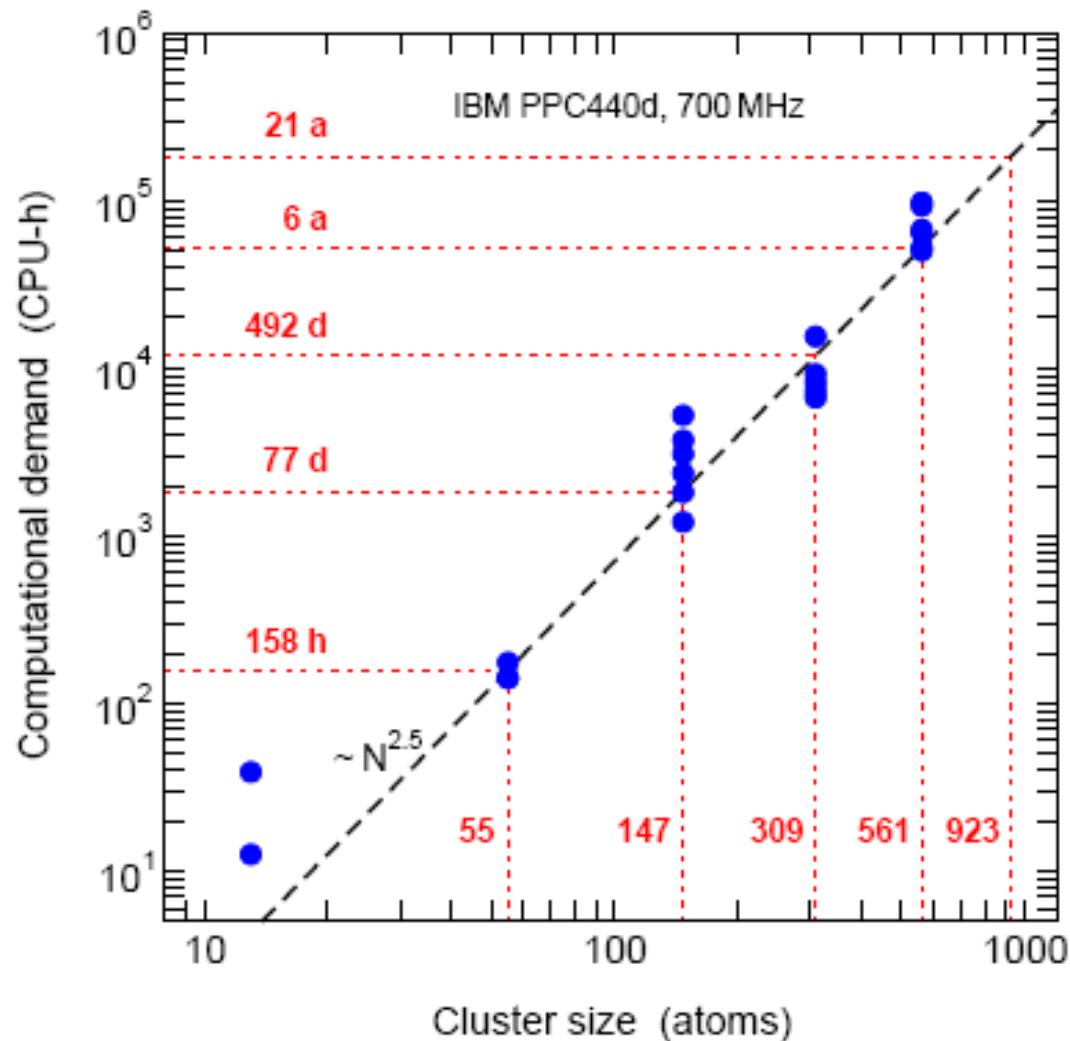


Phys. Rev A 13(1976)2287



Mater. Lett. 63(2009)1525

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



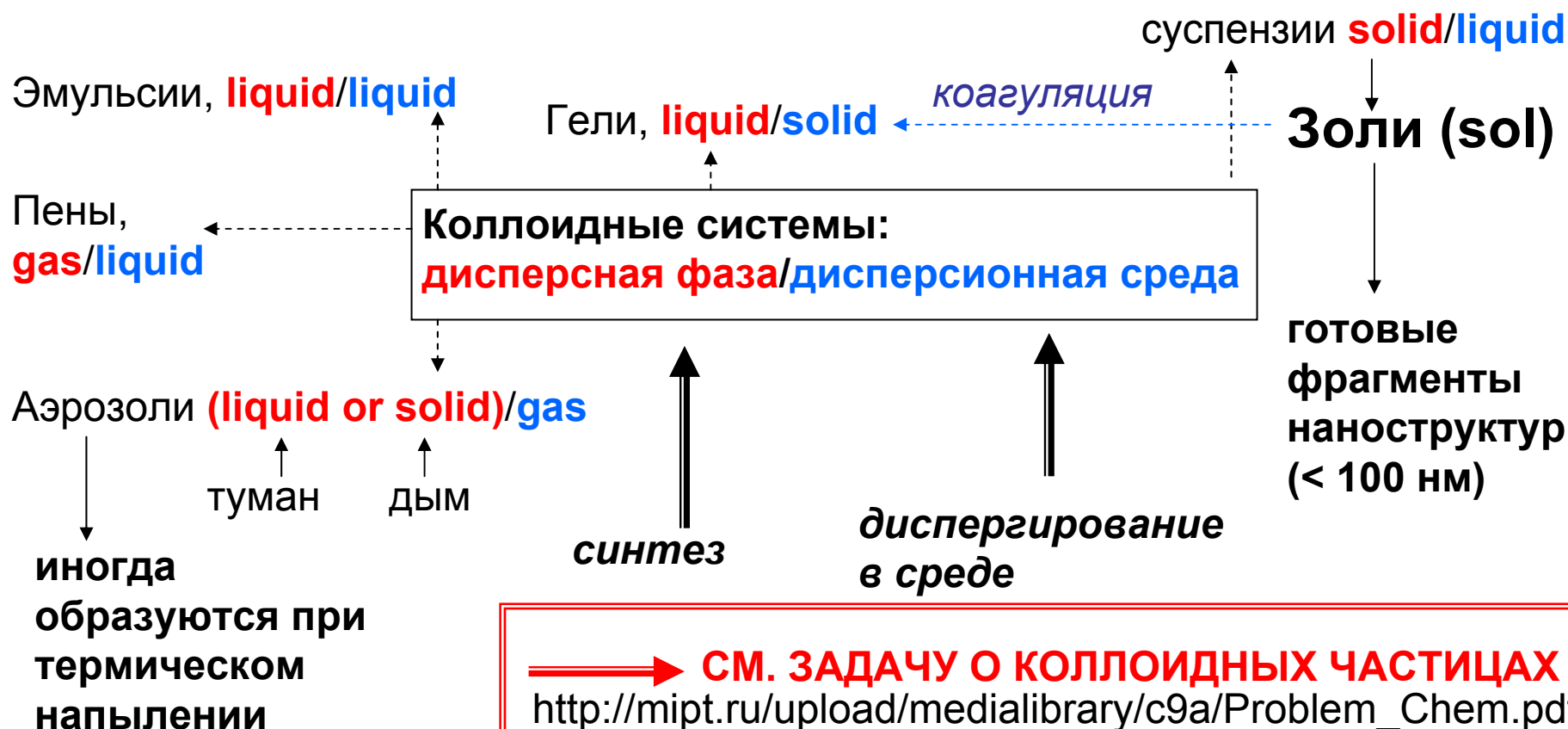
Проблемы:

- масштабирование
- учет среды
- учет взаимодействия с подложкой

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

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

Классификация гетерогенных систем по агрегатному состоянию



Технологические «стратегии» (в том числе для наноструктур)

Подложка → формирование на ней фрагментов

Фрагменты → иммобилизация их на подложке

- возможность предварительной характеристики фрагментов
- возможность выбора условий синтеза без учета рисков для подложки