

Nanoszerkezetű anyagok előállítási módszerei

Dr. Bonyár Attila

bonyar@ett.bme.hu

Budapest, 2023.03.22.; 2023.03.29.

Áttekintés

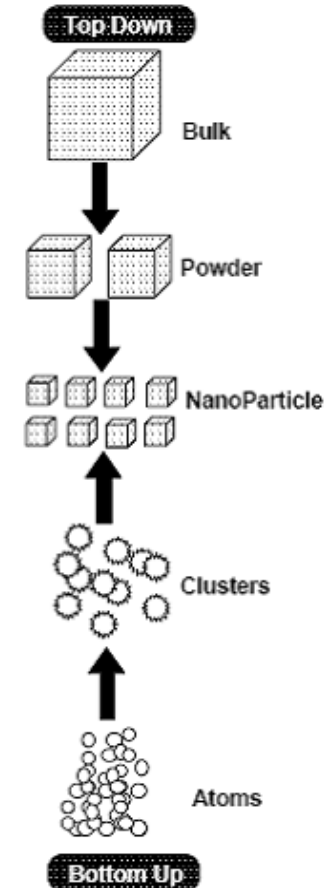
1. Bevezetés
2. Gőzfázisú módszerek
3. Folyadékfázisú módszerek
4. Szilárdfázisú módszerek

1. Bevezetés

Nanoszerkezetű anyagok előállítási módszereinek csoportosítása

Csoportosítási lehetőségek:

- 1) Fő elvi építkezési vonal alapján:
 - top-down,
 - bottom-up,
- 2) Kiindulási fázis halmazállapota szerint:
 - gőz/gáz,
 - folyadék,
 - szilárd,
- 3) Előállított anyagok dimenziója szerint (100 nm!):
 - 0D (nanoszemcsék),
 - 1D (nanovezetékek, nanoszálak, nanocsövek),
 - 2D (vékonyréteg, bevonat),
 - 3D (nanokristályos anyagok).



1. Bevezetés

A bemutatásra kerülő technológiák (az előállítható nanoszerkezetekkel)

Gőzfázisú módszerek

- fizikai gőzfázisú leválasztás, PVD (2D),
- molekulásugaras epitaxia, MBE (2D),
- kémiai gőzfázisú leválasztás, CVD (2D),
- katalitikus CVD, CCVD (0D, 1D),
- atomi réteg leválasztás, ALD (2D),
- gázfázisú kondenzáció, GPC (0D->3D),
- kémiai gőzfázisú kondenzáció, CVC (0D->3D),
- lézeres abláció, PLA (0D, 1D),
- permethóbontás (0D, 2D),
- kriogénolvasztás (0D).

Szilárdfázisú módszerek

- hőkezelés (0D, 1D, 2D),
- replika/transzfer (2D),
- mechanikai őrlés (0D->3D),
- nagymértékű képlékeny alakítás, SPD (3D).

Folyadékfázisú módszerek

- szol-gél technika (0D->2D,3D),
- elektrokémiai leválasztás (2D),
- árammentes leválasztás (2D),
- kontrollált redukció (0D, 1D),
- hidrotermális növesztés (1D),
- anódos oxidálás (2D, (3D)),
- kémiai önszerveződő rétegek (2D),
- Langmuir-Blodget (2D).

Litográfiai eljárások (kiindulás 2D),

- UV/EUV litográfia (0D, 1D),
- Röntgen litográfia (0D, 1D),
- elektronsugaras litográfia (0D, 1D),
- ionsugaras litográfia (0D, 1D),
- lézerinterferencia litográfia (0D, 1D),
- nanoimprint litográfia (0D, 1D),
- nano-lift-off litográfia (0D, (1D)).
- AFM alapú litográfiaiak (0D, 1D).

A szilárdfázisú és litográfiai eljárások általában **top-down**, a gőzfázisú és folyadékfázisú módszerek általában **bottom-up** eljárások, de vannak kivételek.

1. Bevezetés

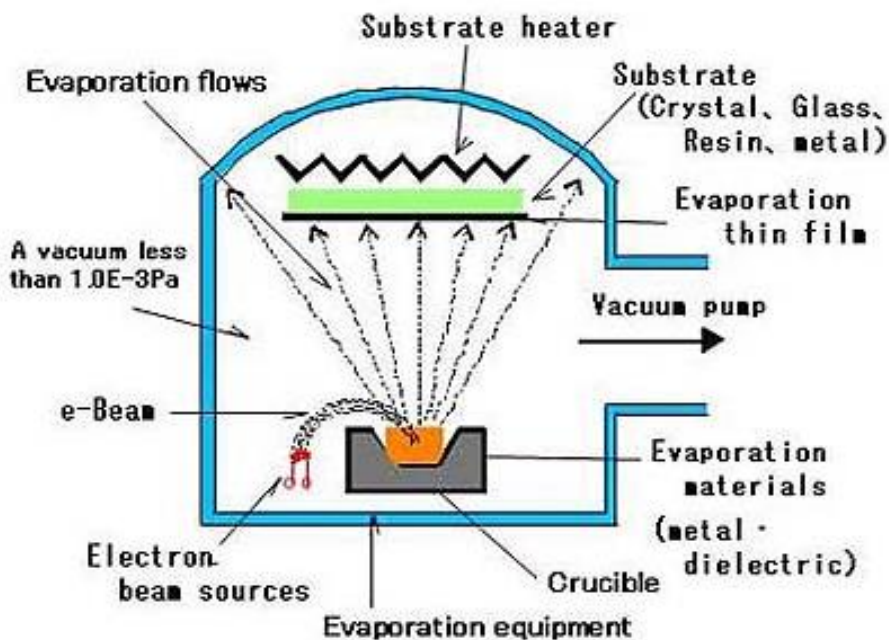
További szempontok a nanotechnológiák csoportosításakor, vagy a felhasználás szempontjából alkalmas technológia kiválasztásakor:

- Van-e megfelelő kontroll a struktúrák alakja, mérete és eloszlása fölött? Ezek sokszor egymással összefüggenek, bizonyos esetekben egymást kizárják.
- A nanoszerkezetek előállításának fázisa és az alkalmazás fázisa megegyezik-e, vagy szükséges utólagos transzfer? (Pl. folyadékfázisban előállított részecskék utólagos rögzítése szilárd hordozón.)
- A technológia skálázható-e felfelé? Nano méretű kontroll mellett elérhető-e a makroszkopikus kihozatal?
- Az előző ponttal összefüggésben, mennyire költséges az adott technológia.

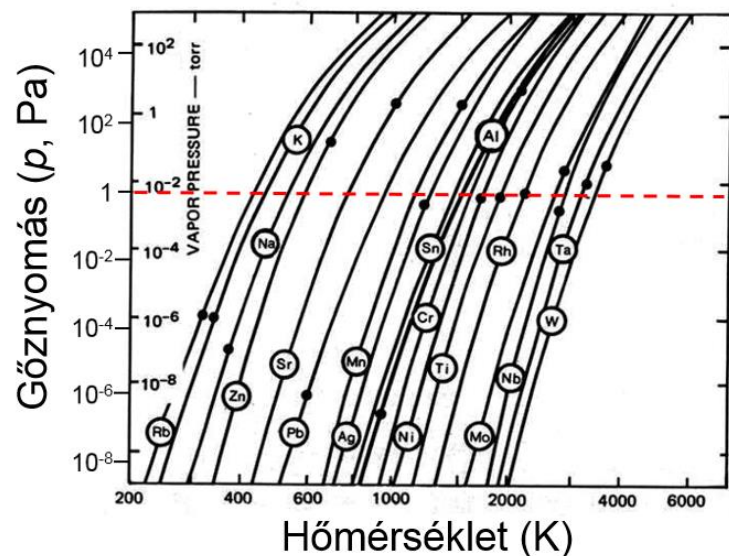
2. Gőzfázisú módszerek

PVD/1 – Vákuumpárolgatás (pár gondolat az ET-n túlmenően):

- A **vákuum szerepe**, hogy a gőztérben megnő a molekulák/atomok közötti **átlagos szabad úthossz**, így az elpárolgatott atomok ütközés nélkül teszik meg a forrás-hordozó távolságot. Ennek eredményeként **kémiaailag tiszta** réteget lehet növeszteni, **kevés anyagból** (gazdaságos).
- Mivel az egyes forrásanyagok a **parciális gőznyomás-hőmérséklet** karakterisztikájuk szerint **eltérő sebességgel párolognak**, így nehéz megoldani a precíz sztöchiometria beállítását (pl. ötvözeteknél). Az MBE ezt kezeli külön forrásokkal.



Pár anyag gőznyomás-hőmérséklet görbéje: piros vonal: parciális nyomás

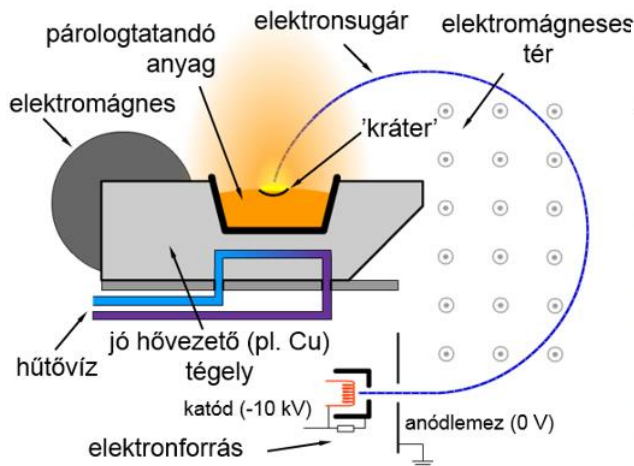


2. Gőzfázisú módszerek

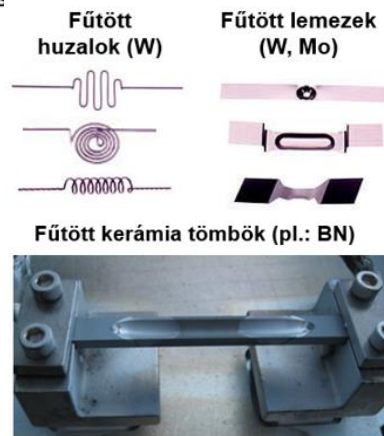
PVD/1 - Vákuumpárolgatás

- Bár a használt forrásoknak (tégelyek, csónakok) anyaga magasabb olvadáspontú és/vagy vízzel hűtött, azok párolgása nem küszöbölhető ki teljesen (szennyezés).
- A nagyvákuum következményeként a forrásokból jól definiált karakterisztika mentén párolognak az atomok. Bár a karakterisztikák a hordozók forgatásával kompenzálhatók, a kialakuló **réteg egyenletessége** nem lesz tökéletes.
- Bár a párolgás sebessége szabályozható (elsősorban az e-sugaras forrás használható erre), és a kialakuló réteg vastagsága is mérhető, nincs atomi szintű kontroll (mint az MBE-nél).

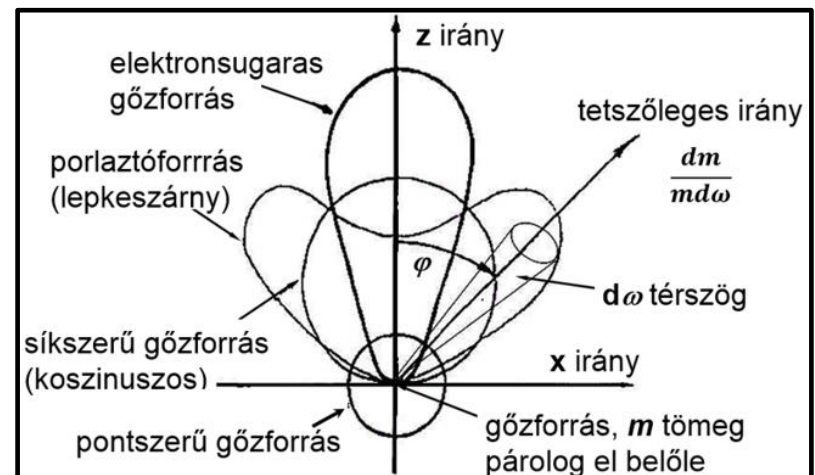
Elektronsugaras párolgató forrás



Árammal hevített források



Tipikus forrás karakterisztikák

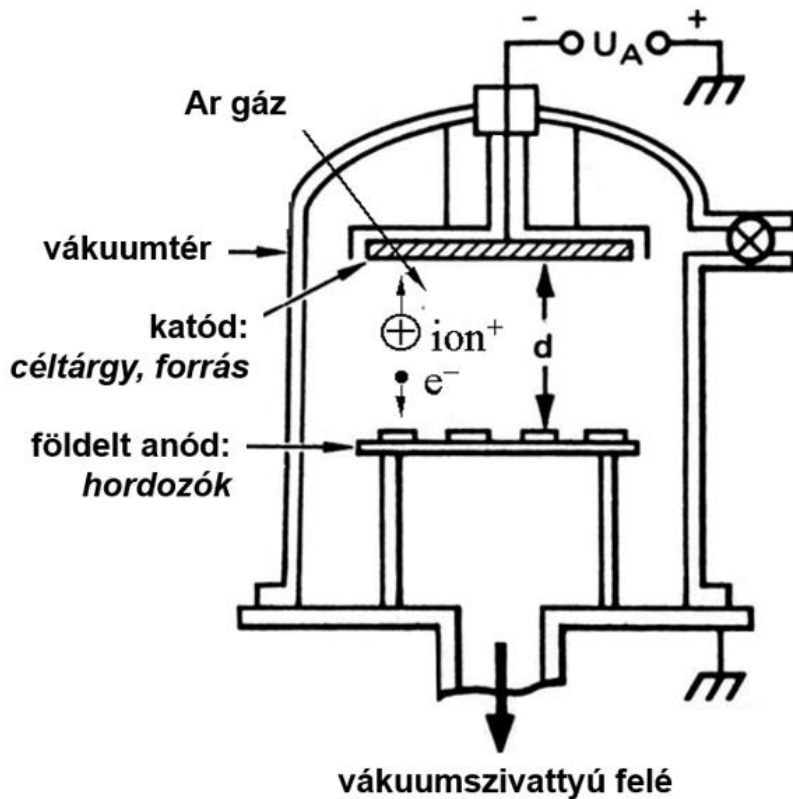


2. Gőzfázisú módszerek

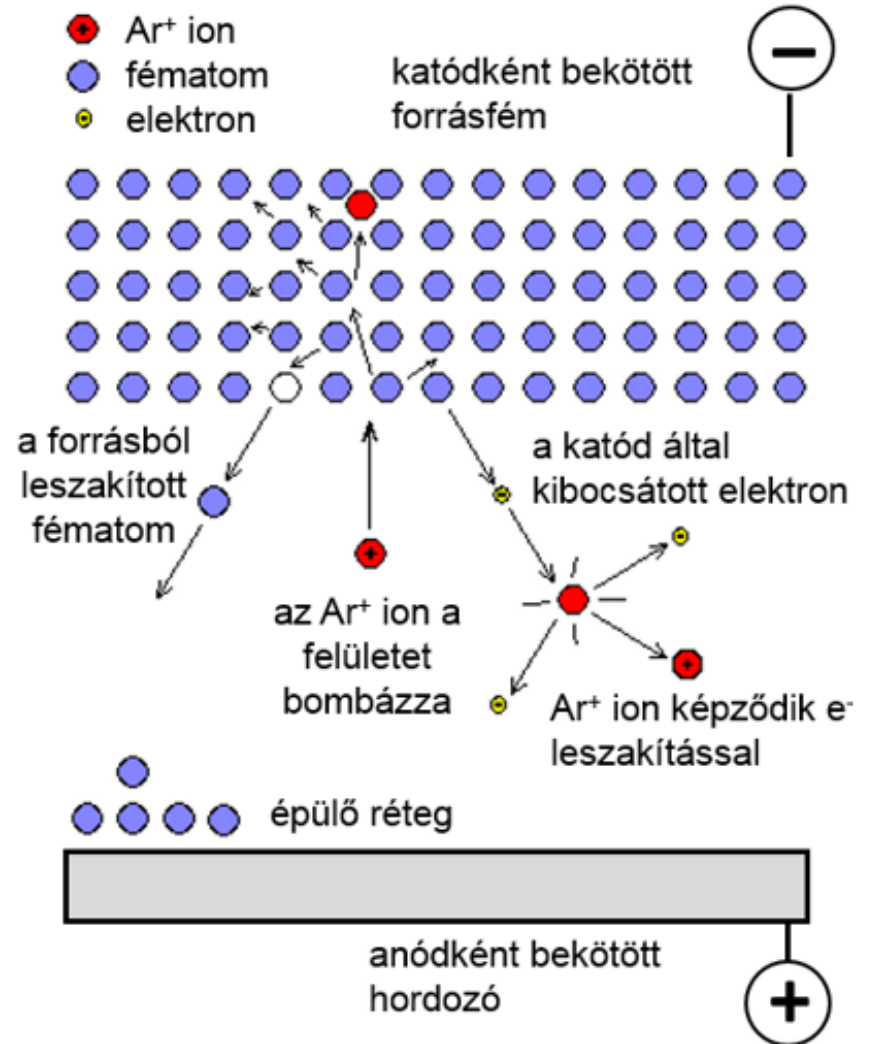
PVD/2 - Vákuumporlasztás

Típusok:

- egyenáramú (katódporlasztás, lent),
- váltóáramú (RF porlasztás),
- magnetronos.



A porlasztás atomi szintű folyamata

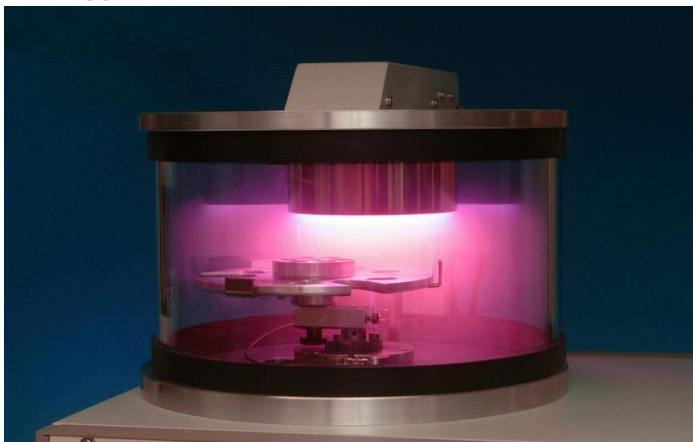


2. Gőzfázisú módszerek

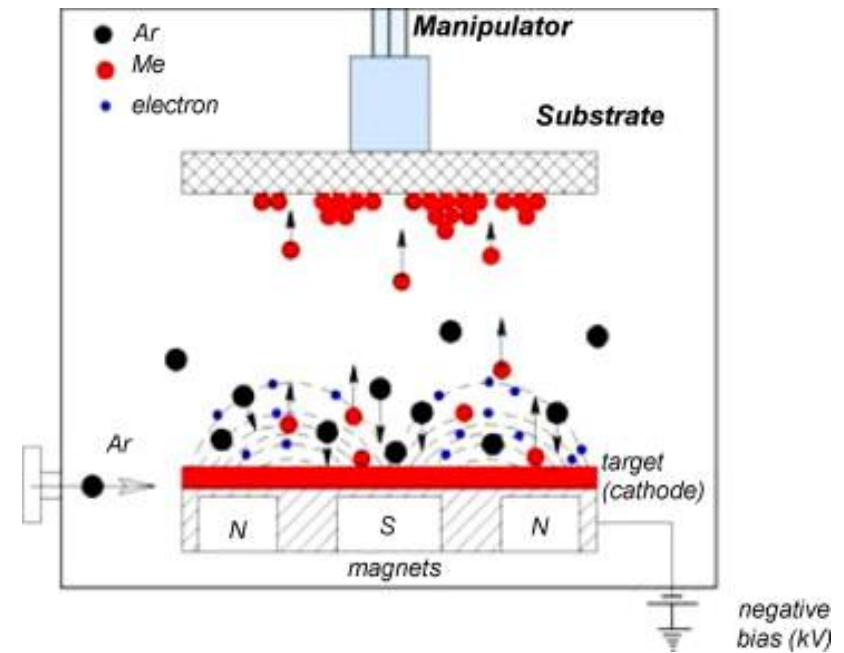
PVD/2 - Vákuumporlasztás

- A **magnetronos porlasztás** (lent) előnye, hogy a mágneses térben megnő az ionizáció és így a porlasztás hatásfoka.
- Az **RF porlasztás** előnye, hogy használatával szigetelő anyagok is porlaszthatóak. (Az egyenáramú porlasztás esetén a szigetelőbe csapódó ionok töltése nem vezetődik el, így töltődnek).
- A durvavákuum miatt jelentős a porlasztott atomok szóródása. Ezt főleg kisebb porlasztóknál (lent) nehéz forgatással kompenzálni, ami egyenetlen réteget eredményez.

Egy tipikus kisméretű porlasztó



Magnetronos porlasztás

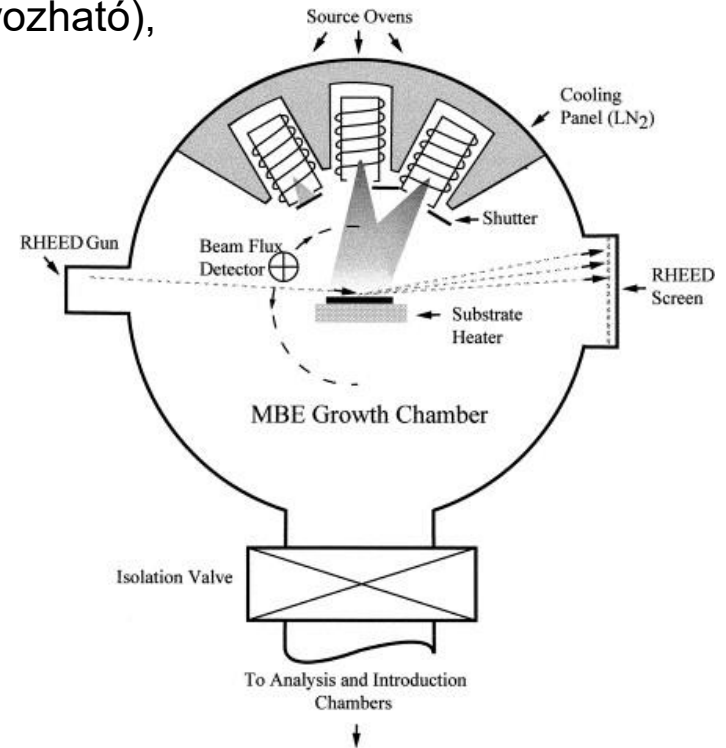
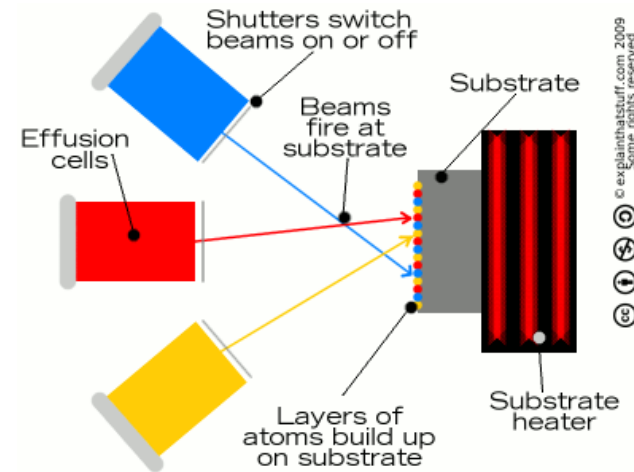
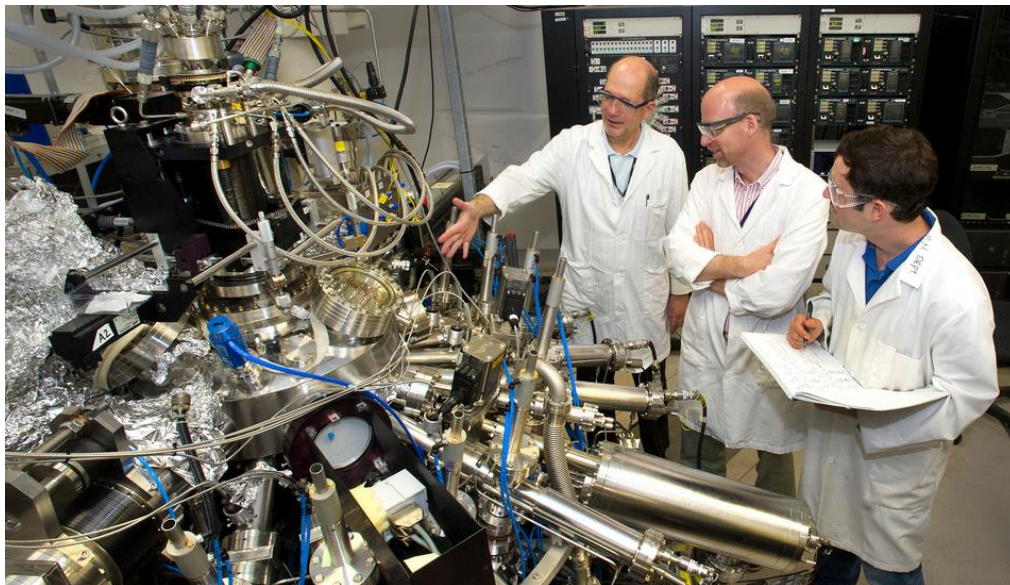


2. Gőzfázisú módszerek

PVD/3 – Molekulasugaras epitaxia (MBE)

Tulajdonságok:

- egyszerre több forrásból (Knudsen-cellák, effúziós ~),
- 3000 nm/óránál lassabb rétegépülési sebesség,
- pontosan ellenőrzött paraméterek,
- precízen beállított arány ötvözeteknél,
- nagyon éles átmenetű heteroszerkezetek,
- in situ mérések lehetősége (rétegszerkezet tanulmányozható),
- tömeggyártásra is alkalmas.

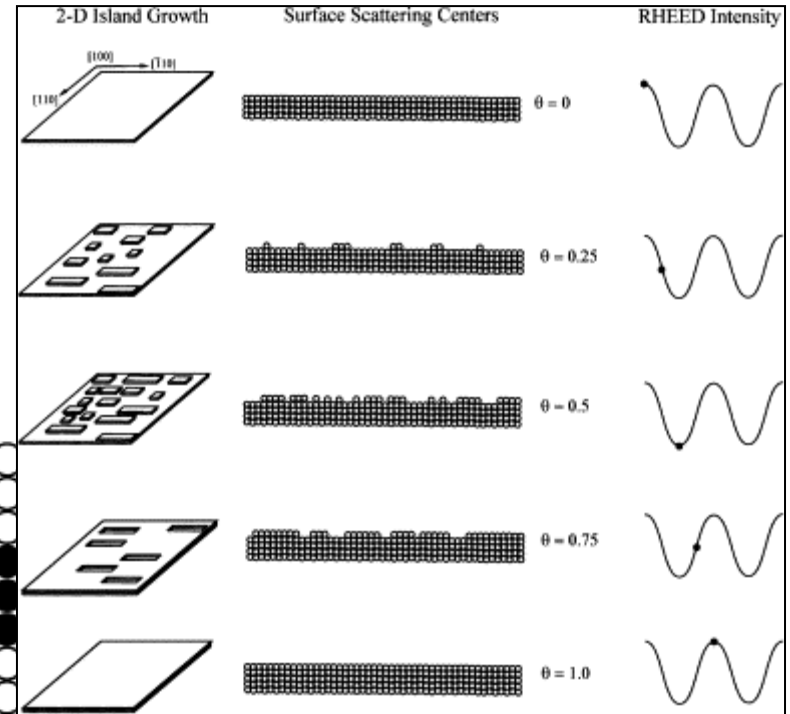
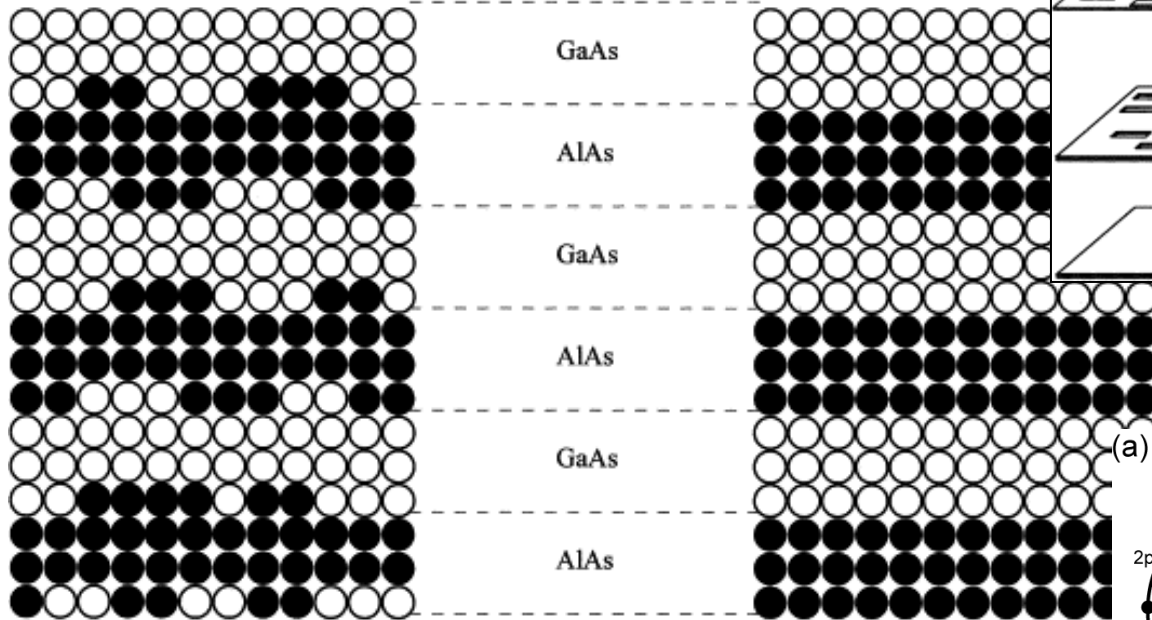


2. Gőzfázisú módszerek

PVD/3 – Molekulasugaras epitaxia (MBE)

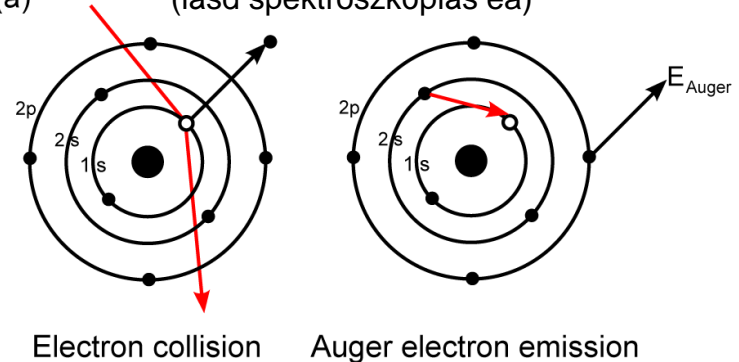
In situ mérések lehetősége:

- Réteg kialakulása: nagyenergiájú elektrondiffrakció, reflexiók üzemmódban (RHEED),
- Réteg kémiai összetétele: Auger-elektron spektroszkópia.



Az Auger-folyamat

(lásd spektroszkópiás ea)



Non-phase locked growth

Phase locked growth

2. Gőzfázisú módszerek

Az egyes PVD technológiák összehasonlítása a fő lépések és tulajdonságaik alapján

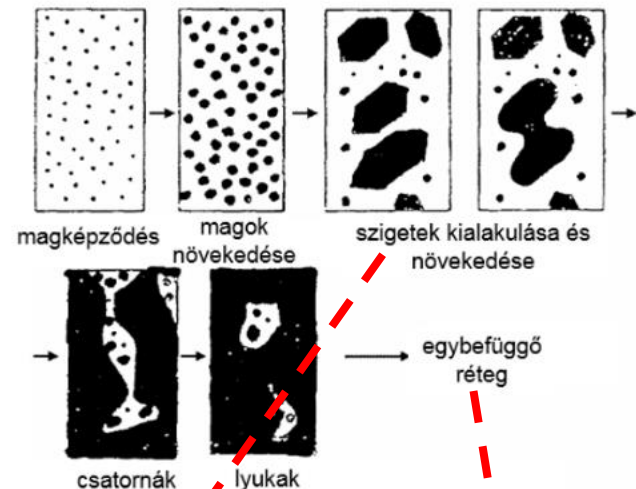
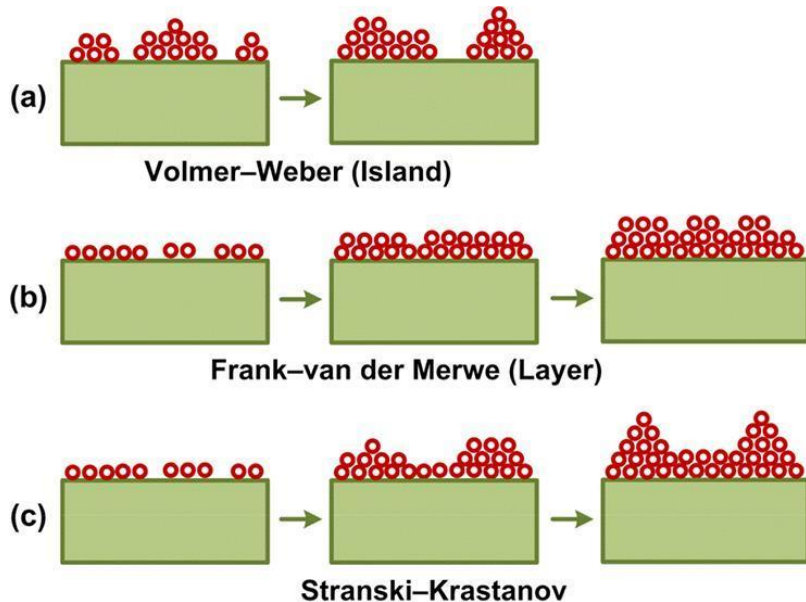
		Vákuum- párologtatás	Vákuum- porlasztás	Molekulasugaras epitaxia (MBE)
1. Forrásanyag gőzfázisba hozása		a forrásanyag hevítésével, megolvasztásával (párolgás)	nagysebességű Ar+ ionok bombázzák a felületet, onnan atomokat szakítva ki (porlasztás)	effúziós cellákban külön történik a forrásanyagok gőzfázisba hozása termikus módon
2. Transzport jellege		nagyvákuum -> sugárzás jellegű (nincs ütközés)	csak durva vákuum -> diffúzió jellegű (sok ütközés, szóródás)	nagy / ultranagy vákuum -> sugárzás jellegű (nincs ütközés)
3. Rétegepülés	Egyenletes vastagság	rossz/közepes	közepes/jó	nagyon jó (akár atomi szintű kontroll)
	Tömörség	rossz/közepes	közepes/jó	nagyon jó (akár atomi szintű kontroll)
	Tapadás	közepes/jó	jó	jó

2. Gőzfázisú módszerek

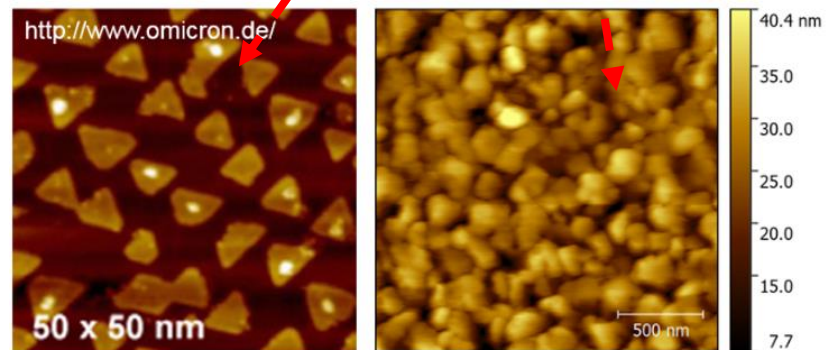
PVD – rétegnövekedési modellek

- Három alapvető rétegpülési mechanizmust különböztetünk meg:
 - Szigetes növekedés (Volmer-Weber),
 - Réteges növekedés (layer-by-layer, Frank-van der Merwe)
 - Kevert (Stranski-Krastanov)

Az egyes rétegpülési mechanizmusok illusztrációja



STM és AFM képek szigetes, polikristályos növekedésről



2. Gőzfázisú módszerek

PVD – rétegnövekedési modellek

- A növekedés jellegét sok anyagi és technológiai paraméter befolyásolja.
 - A leválasztott réteg nedvesíti-e a hordozó felületét, tapad-e hozzá (a kohéziós és adhéziós erőhatások viszonya).
 - Rétegpülés sebessége (felületre érkező anyagáram).
 - A hordozó felületének minősége: tisztaság, jelleg – egykristály, polikristály, amorf (pl. üveg) felületi érdesség.
 - A hordozó hőmérséklete (az érkező atomok rendeződését a felületi diffúzió hajtja, ami függ a hőmérséklettől).

Speciális eset: **epitaxiális réteg**

- Homo- és heteroepitaxia.
- Egykristályra növesztünk egykristályt.
- Minden paramétert precízen kell kontrollálni.

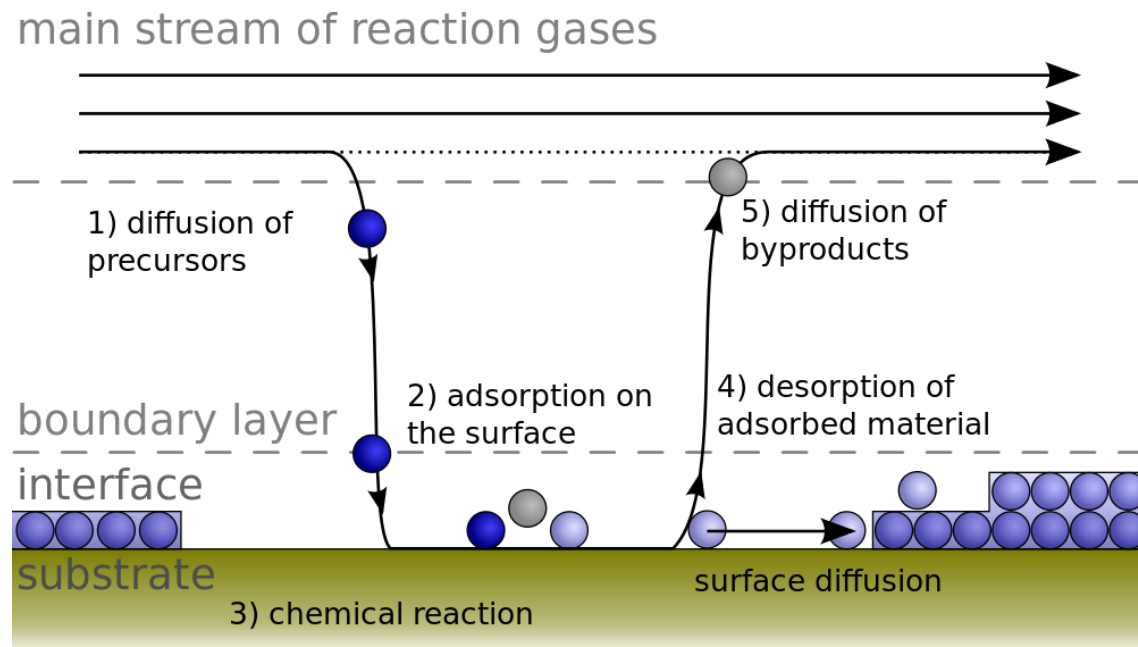


2. Gőzfázisú módszerek

CVD: kémiai gőzfázisú leválasztás

Tulajdonságok:

- leválasztandó réteg kiindulásnál gáz (AACVD – Aerosol Assisted CVD) vagy folyadék (DLICVD – Direct Liquid Injection CVD) formában -> **prekurzor**,
- vezető, félvezető és szigetelő réteg is növeszthető a kémiai reakciók során,
- lehetséges reakciók (példa: Si alapú félvezető technológia):
 - redukció: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$
 - oxidáció: $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - pirolízis: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ (1000°C)
 - ammonilizáció: $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$



2. Gőzfázisú módszerek

CVD: kémiai gőzfázisú leválasztás

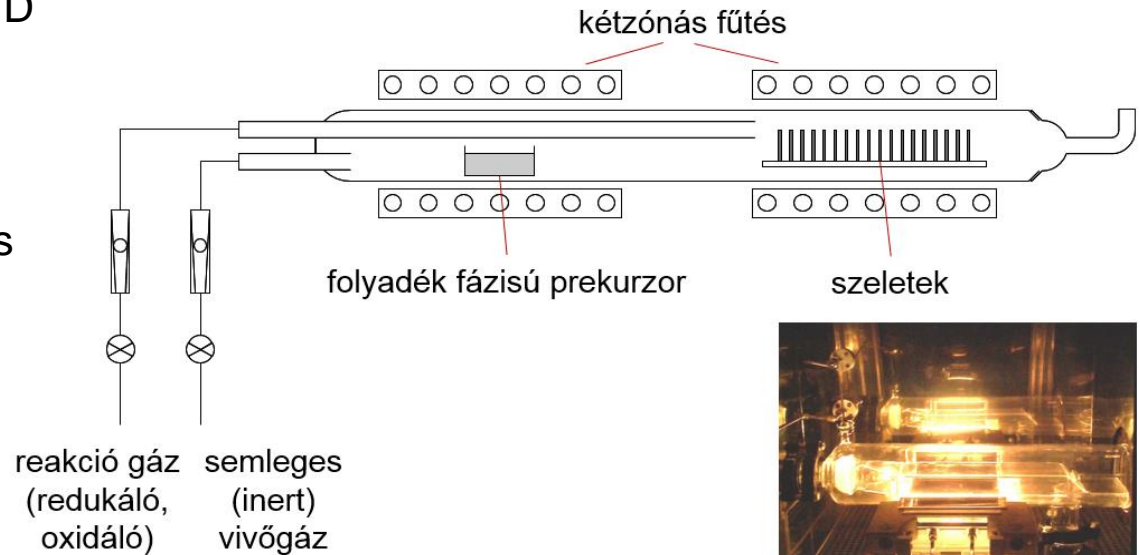
Tulajdonságok:

- a klasszikus CVD-nél a hordozó hőmérséklete sokkal magasabb a PVD módszereknél,
- a keletkező réteg jól tapad, tömör és kémiaileg nagyon tiszta,
- hátrány, hogy a prekursor gázok nagyrésze vagy robbanékony vagy mérgező,
- különböző CVD variációk a hőmérséklet csökkentése és a vákuum növelése érdekében:

- APCVD: Atmospheric Pressure CVD
- LCVD: Low Pressure CVD
- UHVCVD: Ultra High Vacuum CVD
- PECVD: Plasma Enhanced CVD
- RTCVD: Rapid Thermal CVD

- jobb vákuum-> egyenletesebb réteg a nagyobb szabad úthossz miatt szorosan egymás mellett lévő szeletek esetén is
- plazma-> alacsonyabb hőmérséklet és nagyobb rétegépítési sebesség is elérhető

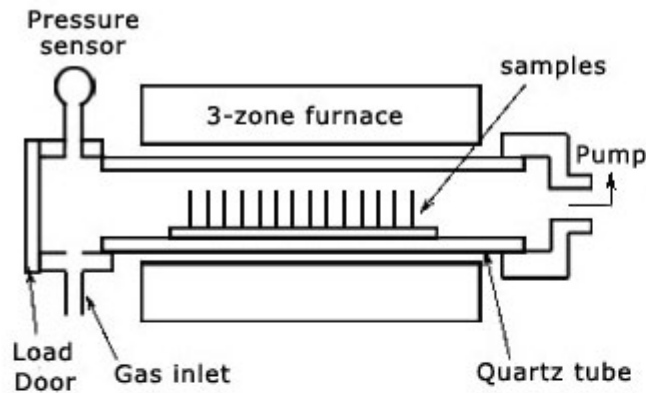
egy klasszikus CVD reaktorfelépítése



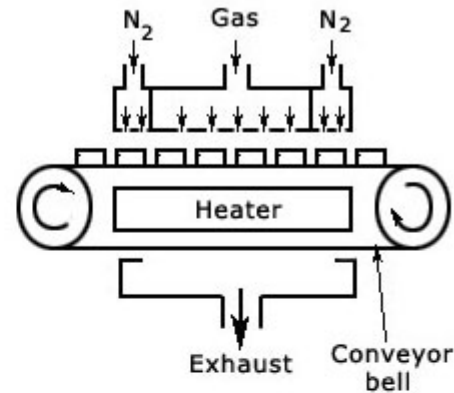
2. Gőzfázisú módszerek

CVD: kémiai gőzfázisú leválasztás – további reaktor típusok

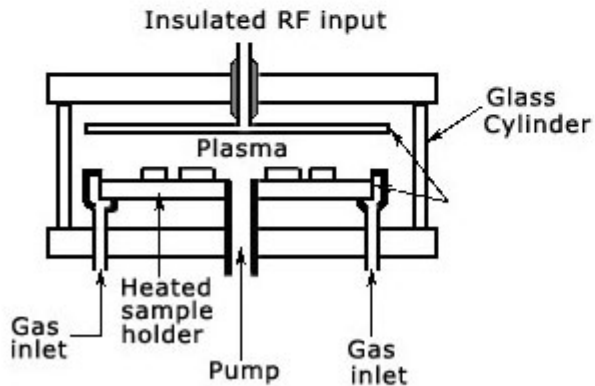
CVD Reactors



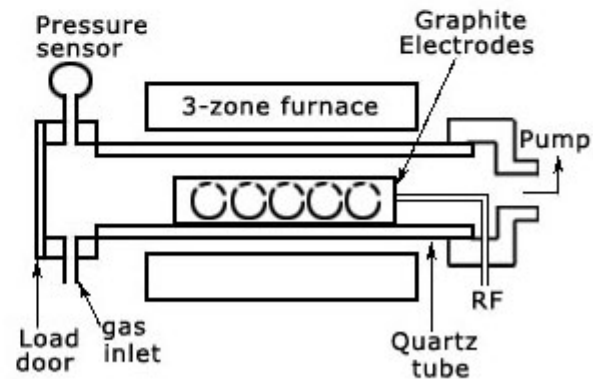
(a) Hot-wall reduced pressure reactor



(b) Continuous atmosphere pressure reactor



(c) parallel-plate plasma-deposition reactor



(d) hot-wall plasma-deposition reactor

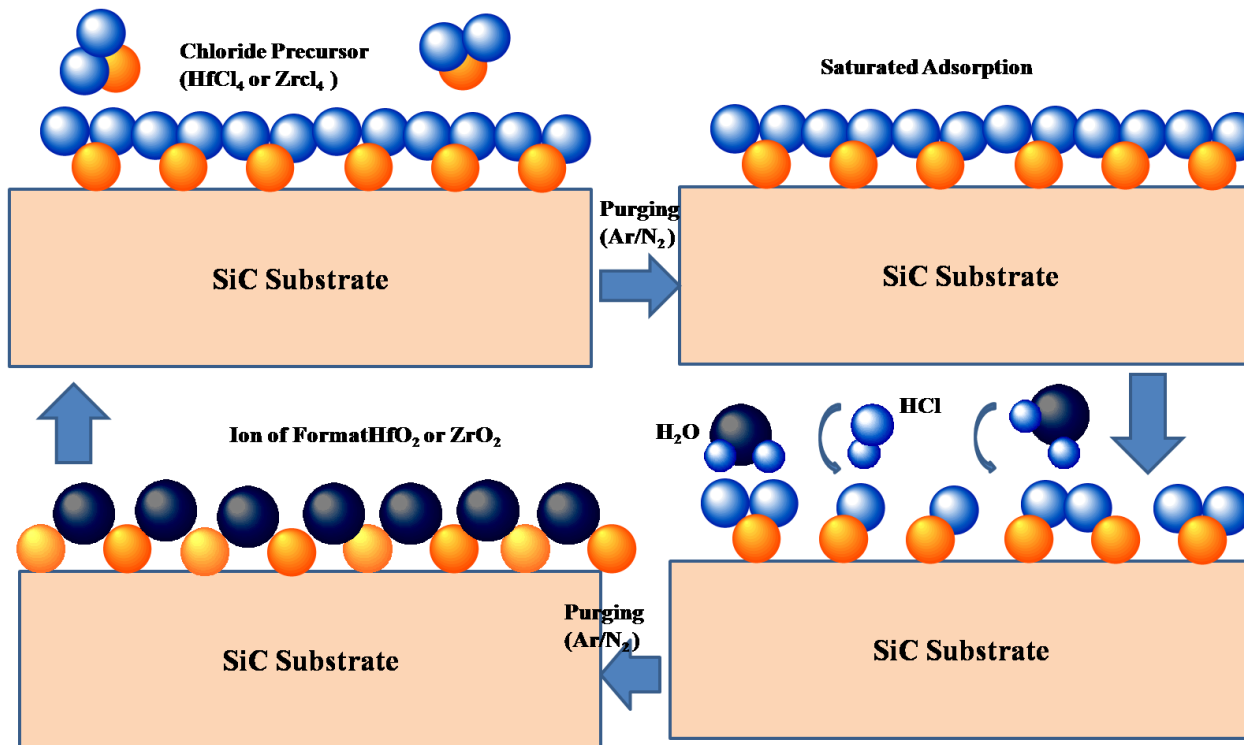
www.CircuitsToday.com

2. Gőzfázisú módszerek

ALD: Atomic Layer Deposition

Tulajdonságok:

- gáz fázisból kémiai folyamatokon keresztül (CVD-re hasonlít),
- szekvenciális, önlimitáló folyamatok,
- általában két prekursorból,
- lassú reakciók -> lassú rétegnövekedés.

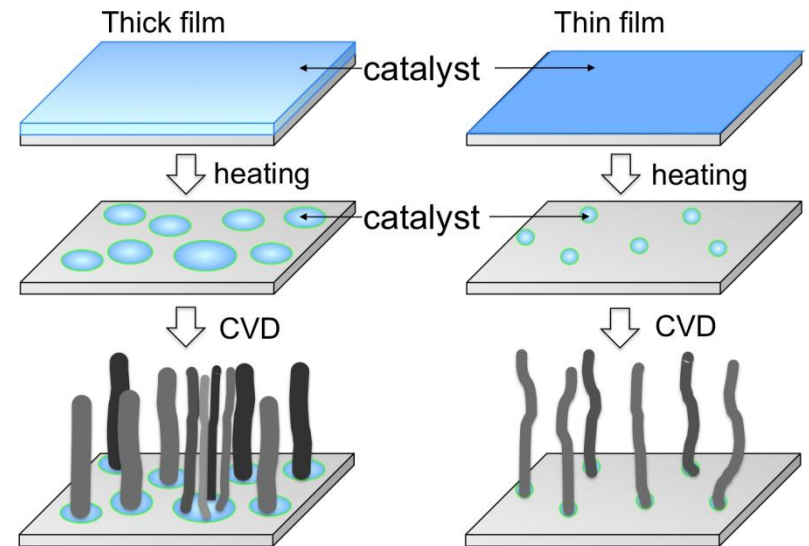
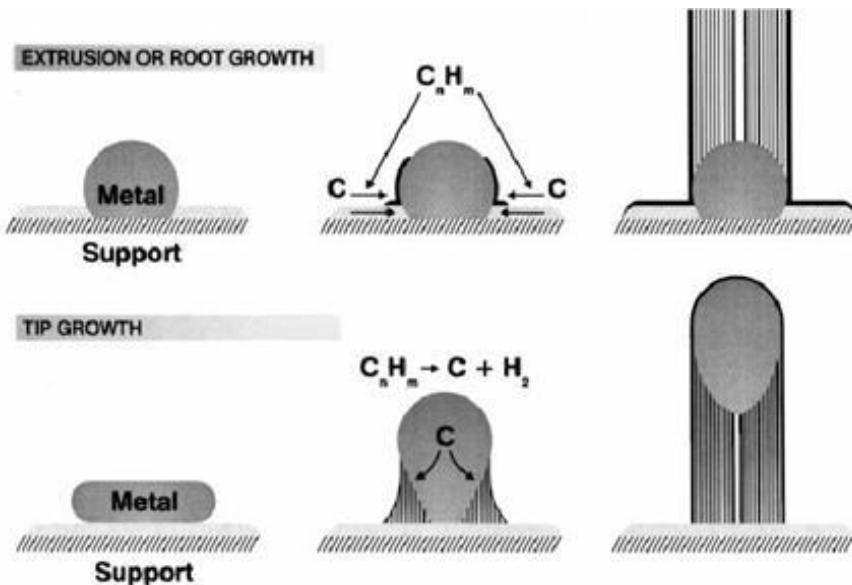
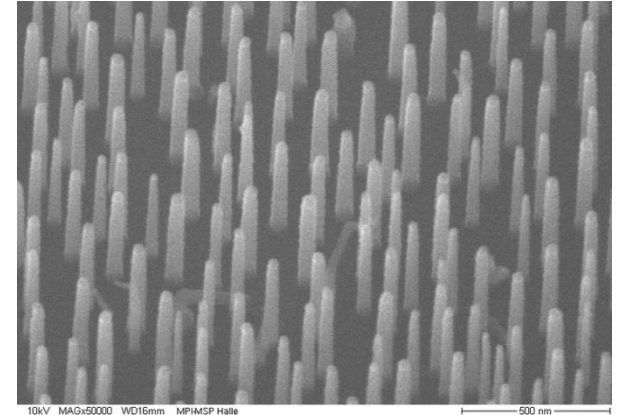


2. Gőzfázisú módszerek

Katalitikus gőzfázisból történő leválasztás - CCVD

Tulajdonságok:

- a gőzfázisú leválasztás előtt a hordozón fémes katalizátor szemcséket hozunk létre,
- CNT esetében pl. Fe, Ni, Co részecskék.
- kétféle kontrollált növekedési mechanizmus: **tip**, **root**,
- létrehozhatók nanoszálak, nanocsövek (fém, félvezető vagy szén nanocső is).

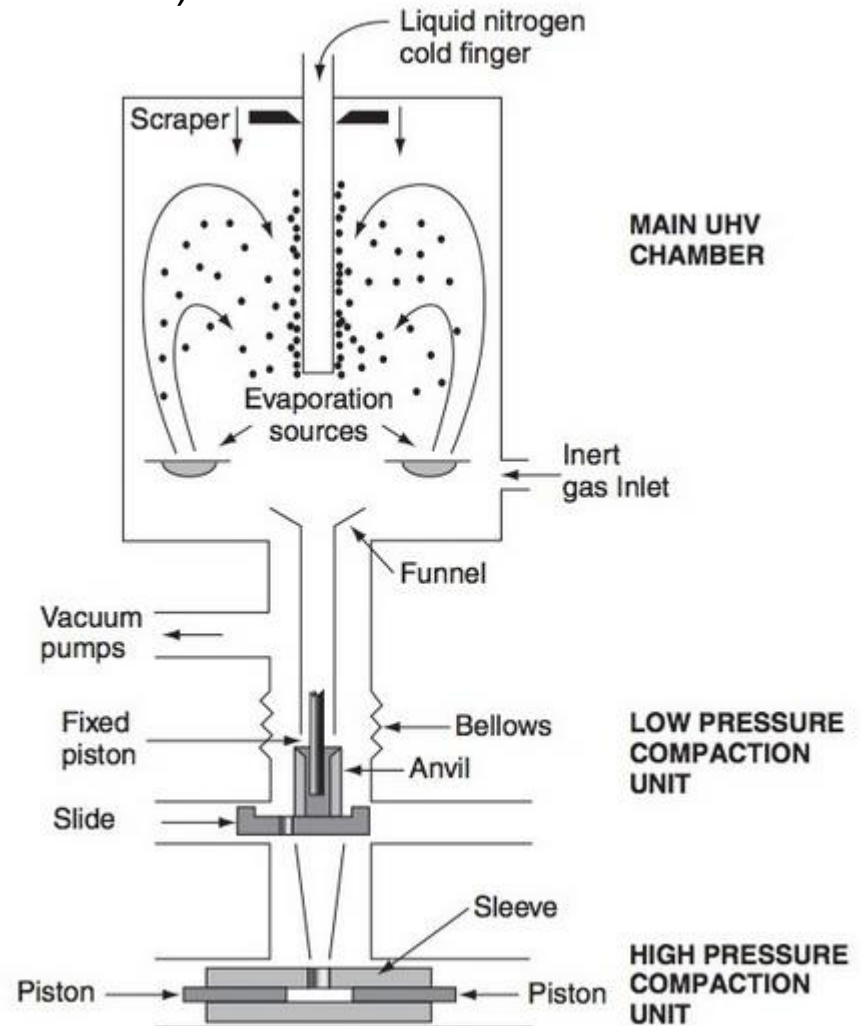
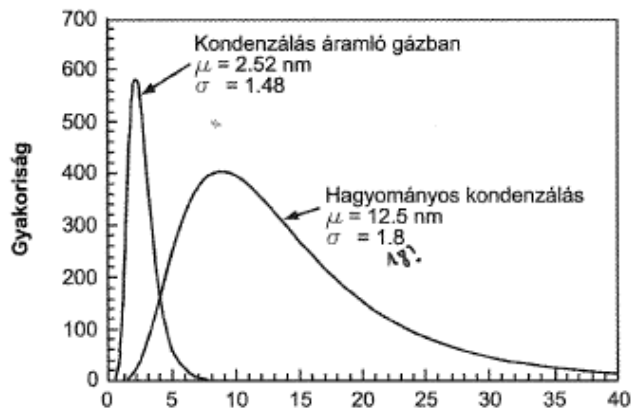


2. Gőzfázisú módszerek

Gőzök kondenzációja inert gázban, csökkentett nyomáson
(GPC: Gas Phase Condensation, Gleiter-módszer)

Tulajdonságok:

- különböző fémek (pl. Al, Cu, Mg, Zn, Sn, Pd) gőzeinek kondenzációja csökkentett nyomású nemesgázban (pl. He, Ar, Xe),
- probléma lehet az aggregáció,
- **kényszerkonvekciós áramoltatás**, hogy minél kevesebbet legyen a túltelített zónában (gas flow reactor),
- oxigén adagolásával oxidok is létrehozhatóak (pl. TiO_2 , Al_2O_3),
- nanorészecskék lehet **kolloid** (folyadék) formába oldani vagy **szintereléssel** zsugorítani nanokristályos anyaggá.

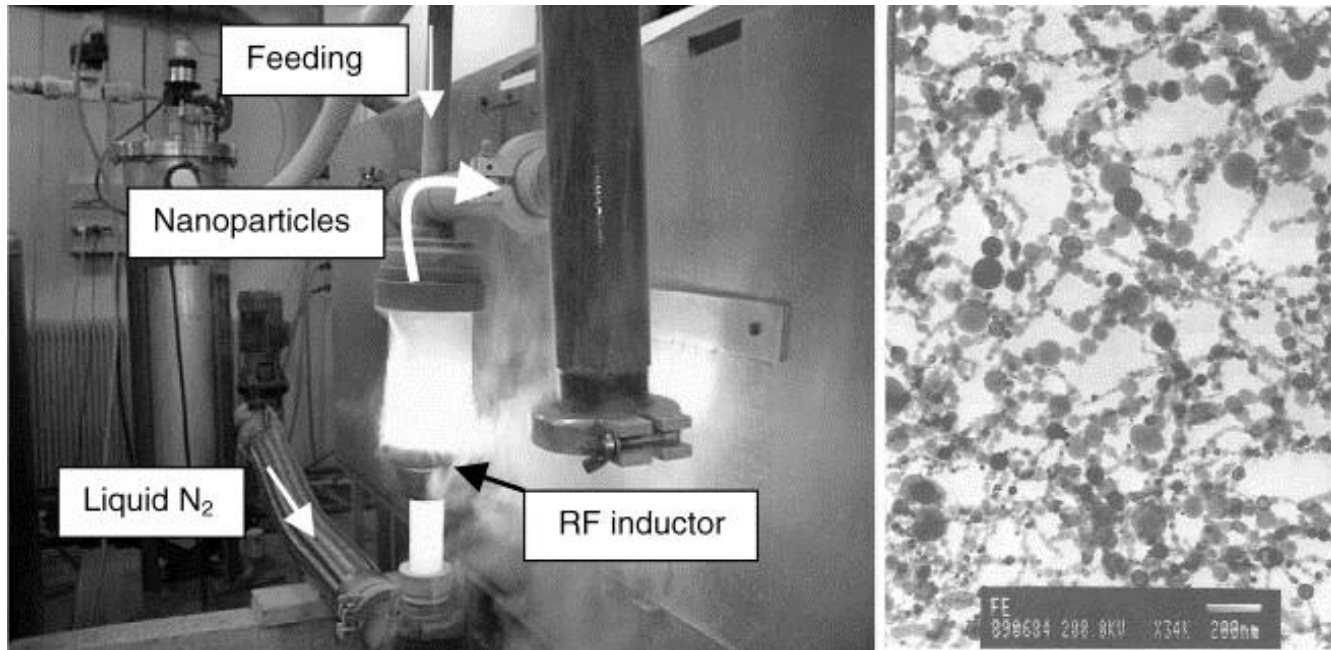


2. Gőzfázisú módszerek

Kriogénolvasztás (cryogen melting)

Tulajdonságok:

- folyékony nitrogénbe mártjuk a fémet (pl. Cu, Fe, Mo), majd hirtelen hőközléssel megolvasztják (pl. Cu 2000°C),
- a fémgőz a folyékony nitrogénben kondenzálódik, a nanorészecskéket a nitrogén elszállítja,
- a módszer előnye a nagy termelékenység (60 g/óra).

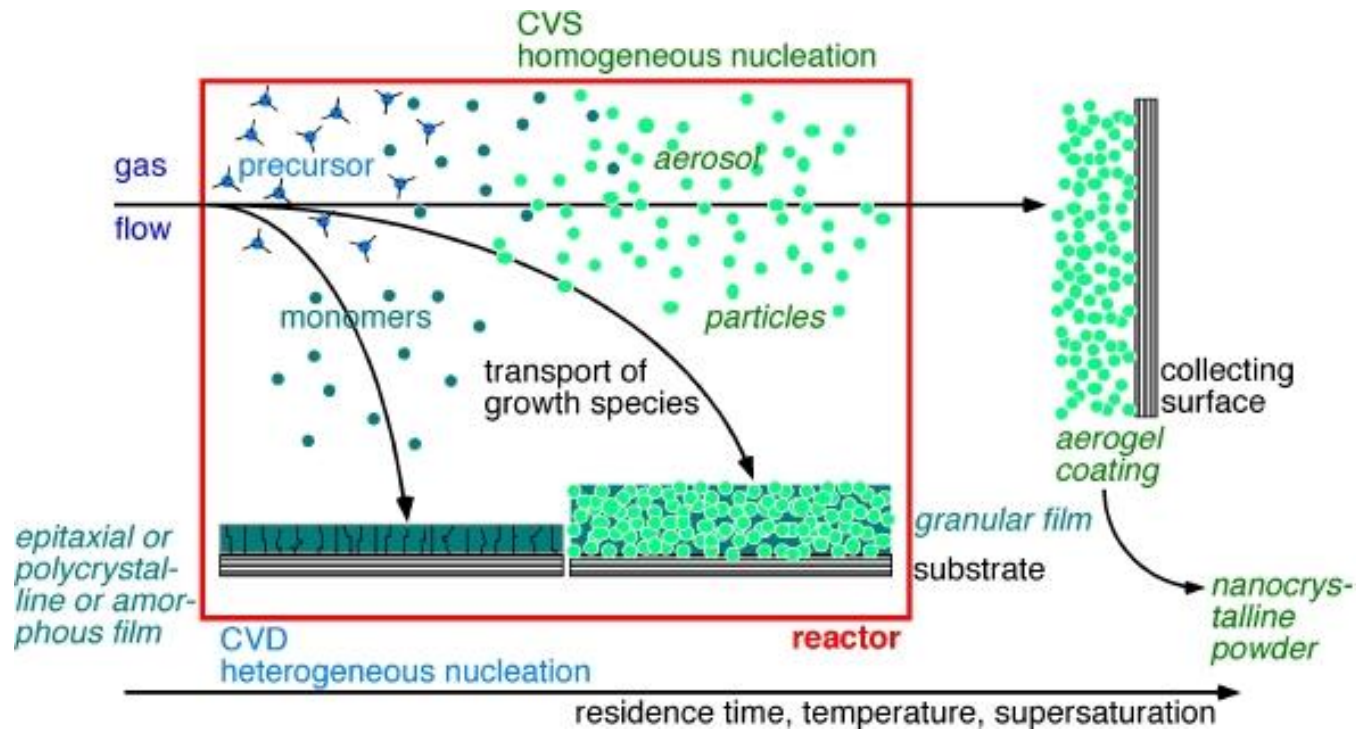


2. Gőzfázisú módszerek

Gőzök kémiai kondenzációja, CVC – Chemical Vapour Condensation

Tulajdonságok:

- kiindulás a CVD-hez hasonlóan prekursor gázból (pl. fémorganikus vegyület: etil, metil),
- alacsony hőmérsékletű **termikus bontás** (poirólízis) gőzfázisban (nem felületen),
- a részecskék eltávolításával a reakciótérből elkerülhető az aggregáció,
- kerámia és fém nanorészecskék létrehozására (pl. Fe, Co, ZrO₂, TiO₂),
- CVS: Chemical Vapour Synthesis

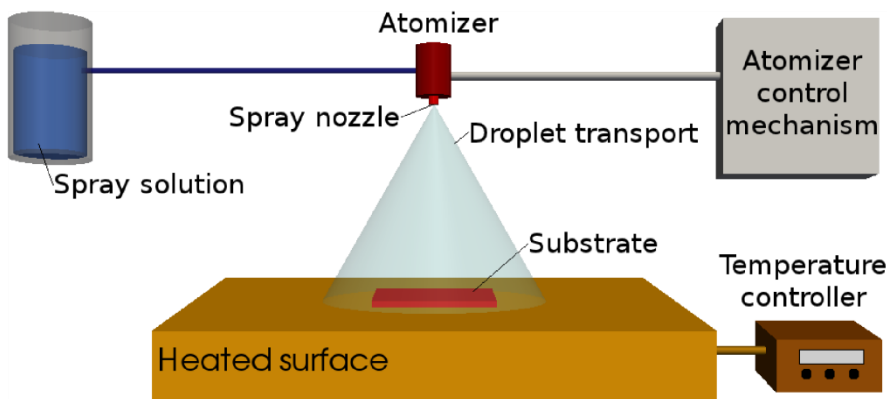


2. Gőzfázisú módszerek

Permethőbontás (spray pyrolysis)

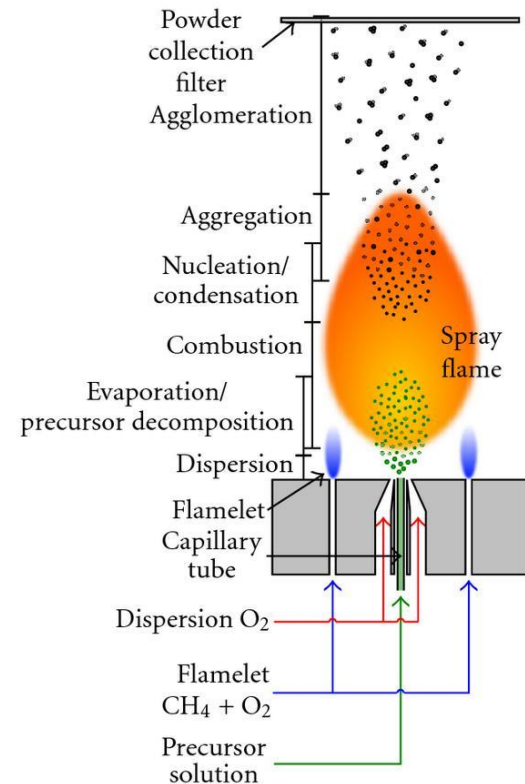
Tulajdonságok:

- a kiindulási anyag (prekurzor) folyékony formában (vagy oldatban) áll rendelkezésre,
- a prekursor porlasztásával aeroszolt készítünk:
 - elektrosztatikus porlasztás,
 - ultrahangos porlasztás,
- az aeroszol termikus bontása (pirolízis, 3-500°C) -> klaszterek vagy bevonatok előállítása.



Fent: **bevonatok** leválasztása fűtött céltárgyra

Jobbra: **klaszterek** előállítása

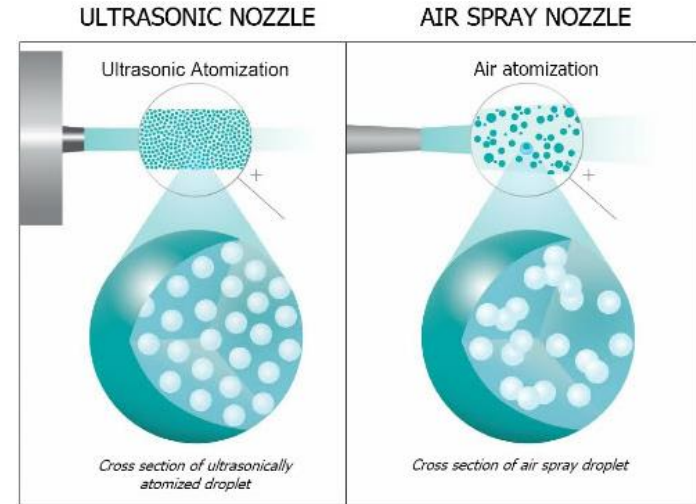


2. Gőzfázisú módszerek

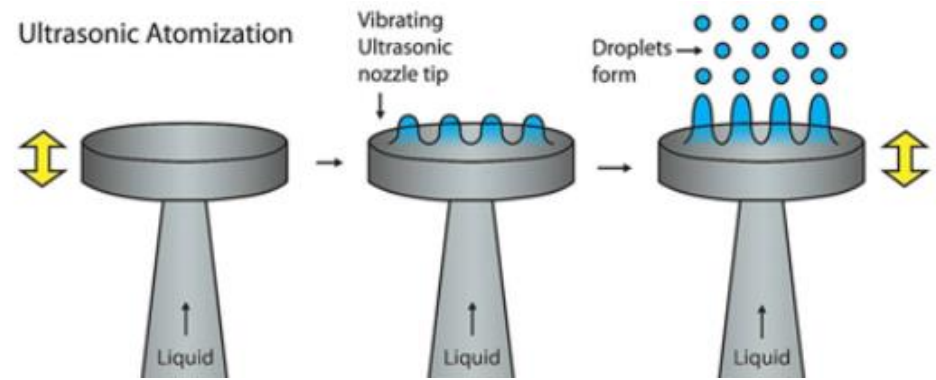
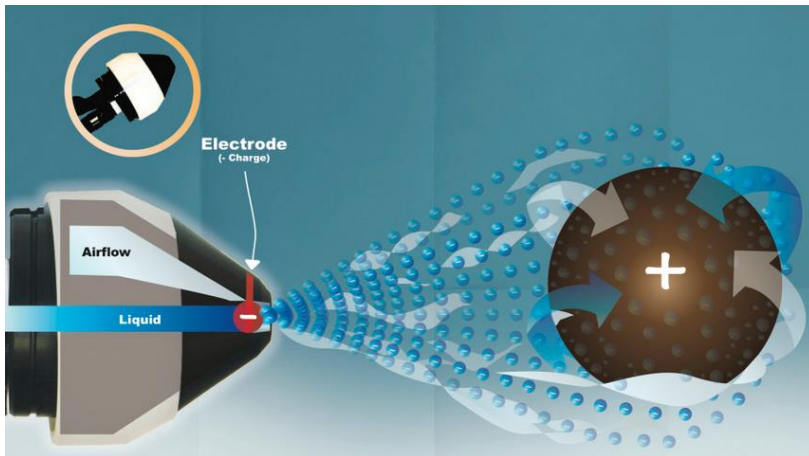
Permethőbontás (spray pyrolysis)

Ultrahangos és elektrosztatikus porlasztás

- Nincs részecske/csepp aggregáció,
- Szabályozható (kis szórású) csepp átmérő,
- Egyenletes bevonatképzés,
- Nehezen elérhető helyek bevonása (ES).



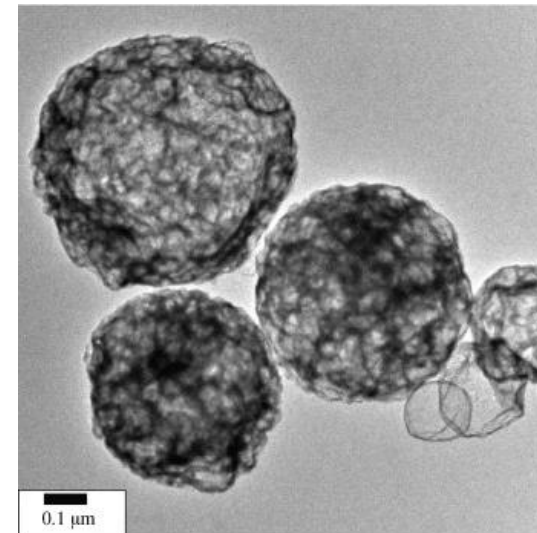
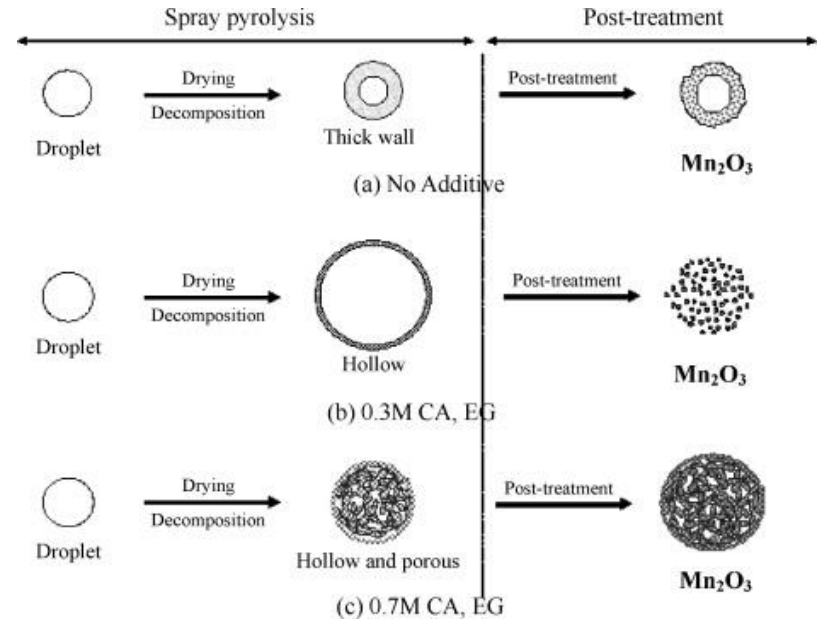
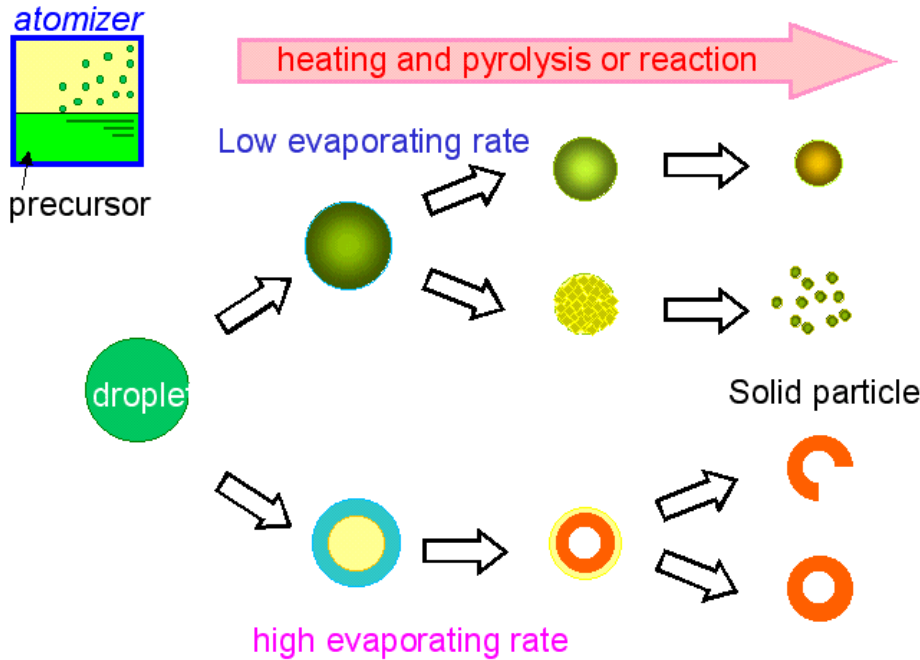
Elektrosztatikus (ES)



2. Gőzfázisú módszerek

Permethőbontás (spray methods)

A hőmérséklet és a pirolízis sebességének kontrollálásával változatos méretű és alakú struktúrák állíthatók elő.

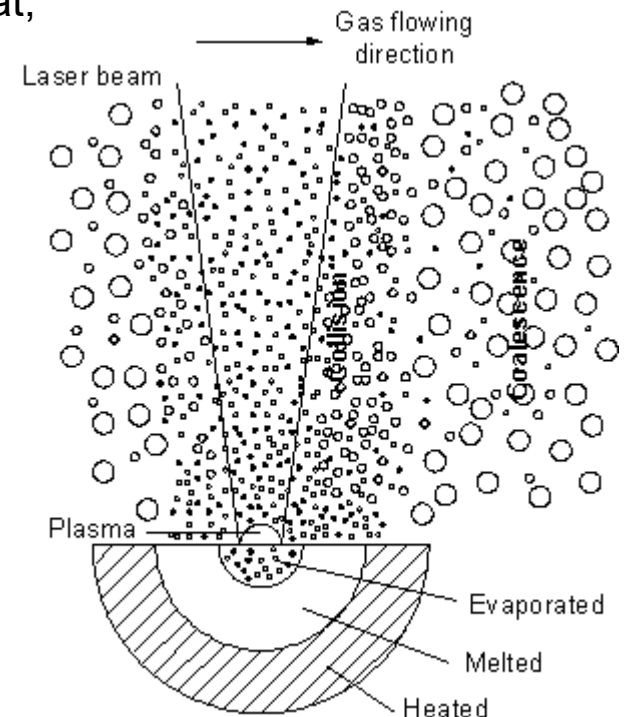
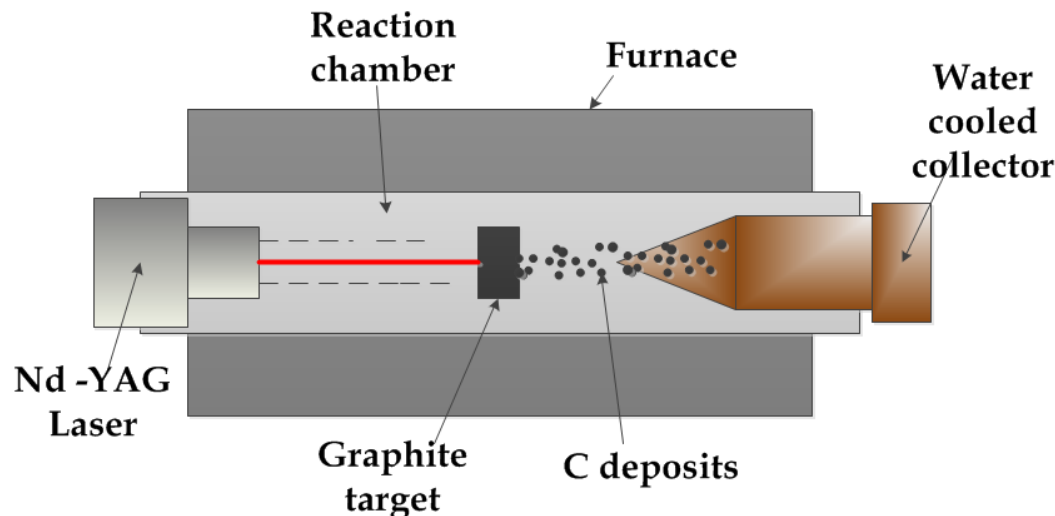


2. Gőzfázisú módszerek

Lézeres abláció (PLA – Pulsed Laser Ablation)

Tulajdonságok:

- az anyag gőzfázisba vitelét rövid, nagy energiasűrűségű lézerimpulzusokkal végzik,
- impulzusok hossza 10^{-9} s 10^{-15} s,
- a target a lézer hatására részben elpárolog, fölötte egy ionokat, elektronokat és semleges atomokat tartalmazó plazmafelhő képződik,
- a nanoszemcsék kialakulása a vivőgázban komplex folyamat,
- lézer paraméterei és környezet is befolyással van,
- fémek, félvezetők és kerámiák esetén is használható.

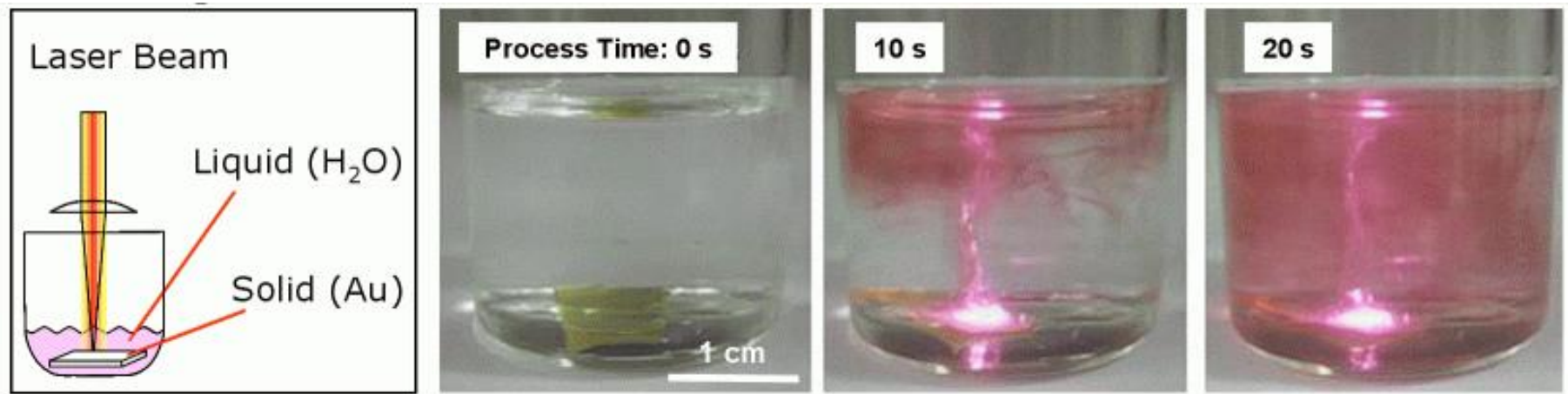


2. Gőzfázisú módszerek

Lézeres abláció folyadékokban

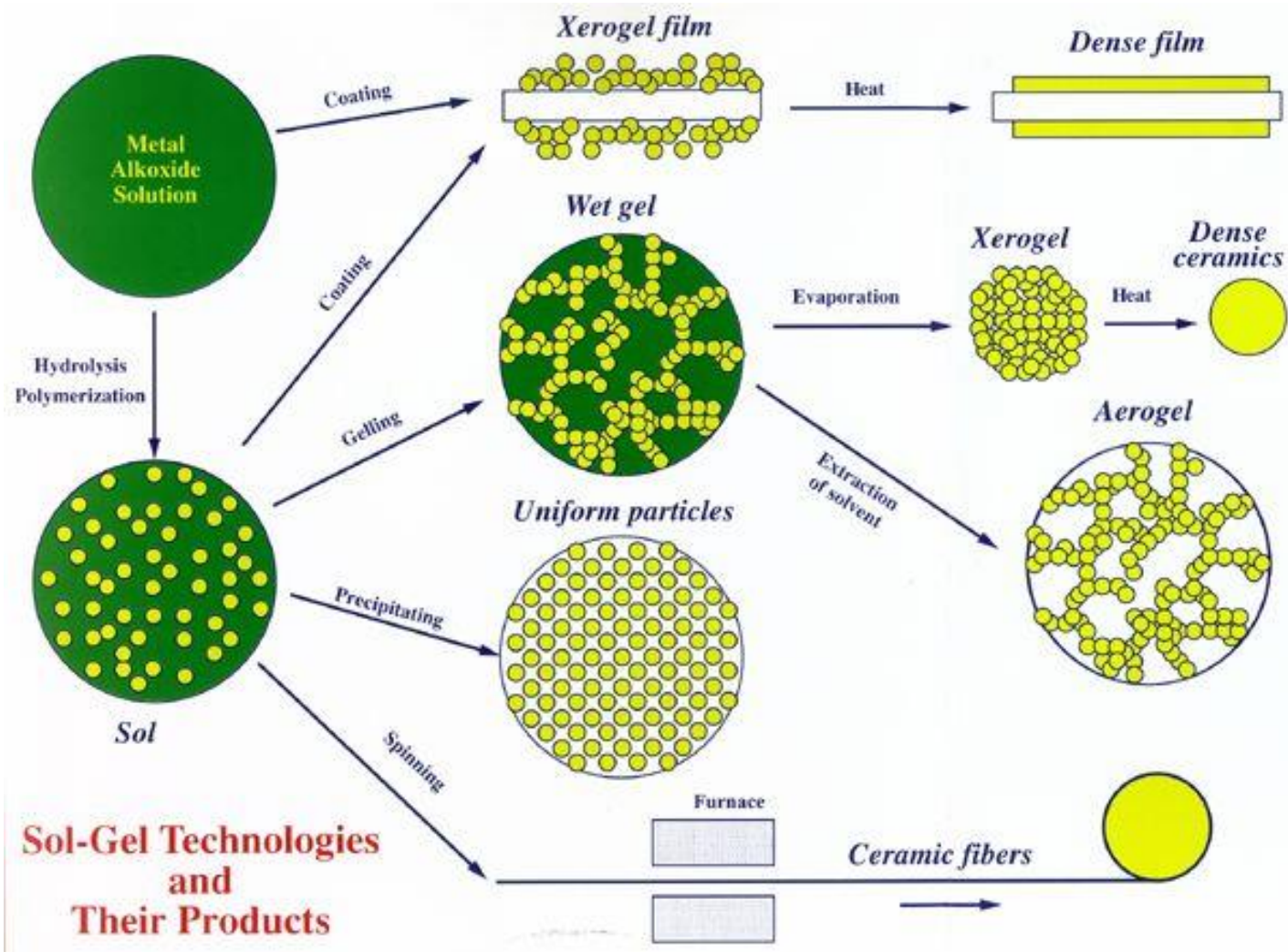
Tulajdonságok:

- arany, ezüst, réz, stb. kolloidok előállítása,
- kiindulás: víz + felületaktív anyag pl. SDS (Sodium Dodecyl Sulfate),
- nanorészecske méretét befolyásolja: felületaktív anyag koncentrációja, lézer teljesítmény.
- demonstrációs videók:
 - arany: <https://www.youtube.com/watch?v=pxaOChCL6kM>
 - ezüst, cink, magnézium: <https://www.youtube.com/watch?v=kOy0yuWpUzU>



3. Folyadékfázisú módszerek

Szol-gél eljárás



3. Folyadékfázisú módszerek

Szol-gél eljárás

Tulajdonságok:

- koloid tartományba (1-500 nm) eső szemcséket prekuzorból folyadék közegben állítjuk elő:
- szerves oldószerben (alkoholban) -> **fém-alkoxidok** ($M(OR)_Z$, ahol R alkilánc),
- vizes oldószerben -> szervetlen, **átmeneti fém-sók** (klorid, szulfát, nitrát),
- a folyamat minden esetben **hidrolízisből** és **kondenzációból** áll,
- előállítható: kompozitok, bevonatok, tömbi anyagok, koloidok.

(a) Acid catalysis



Wet gel (schematic)



xerogel (schematic)



TEM (bar=25nm)

(b) Base catalysis



Wet gel (schematic)

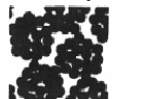


xerogel (schematic)

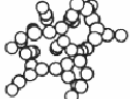


TEM (bar=100nm)

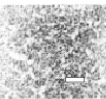
(c) Base-catalyzed colloidal



hierarchical

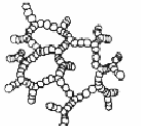


random packing

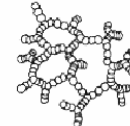


TEM (bar=100nm)

(d) Aerogel



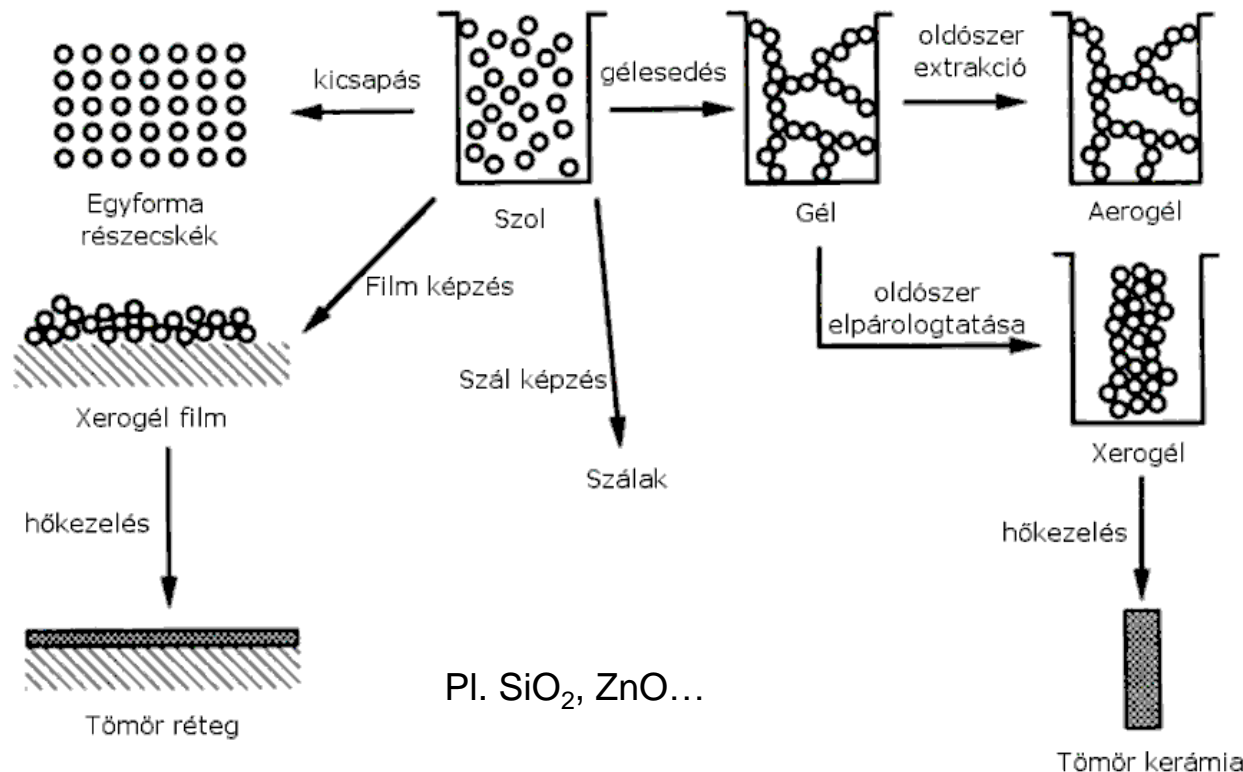
Wet gel (schematic)



dried gel (schematic)



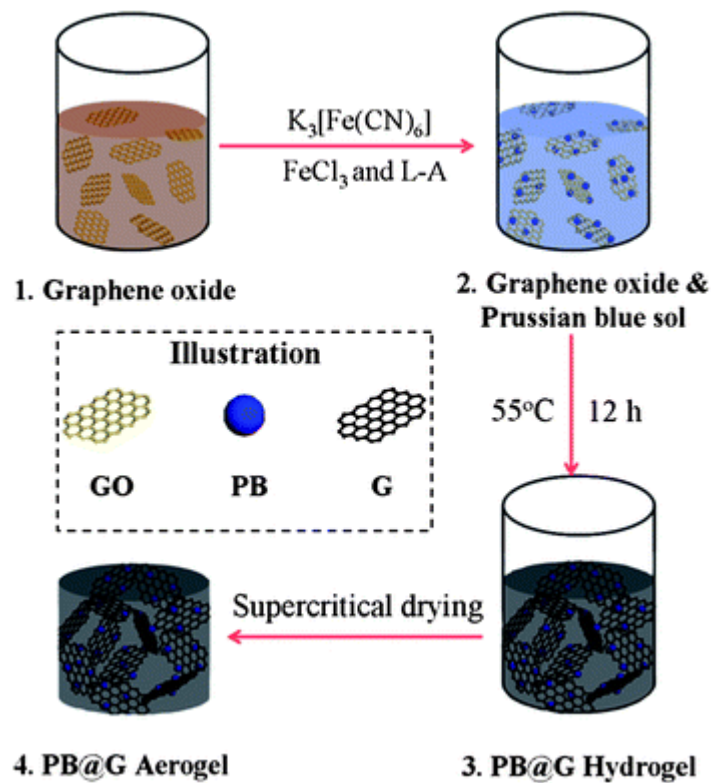
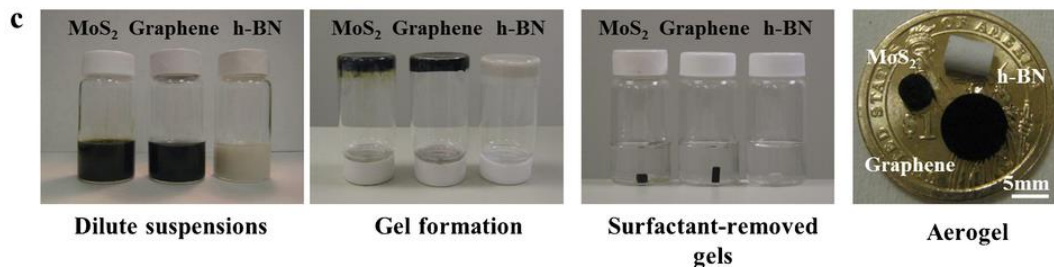
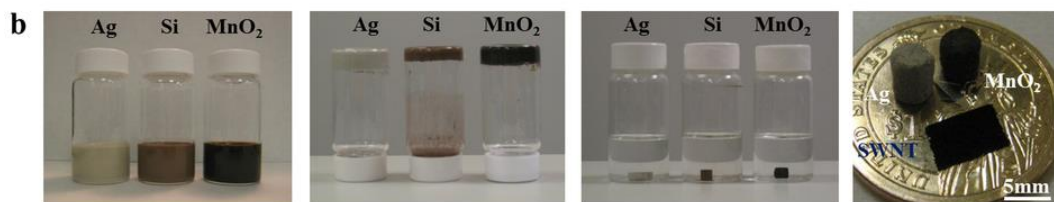
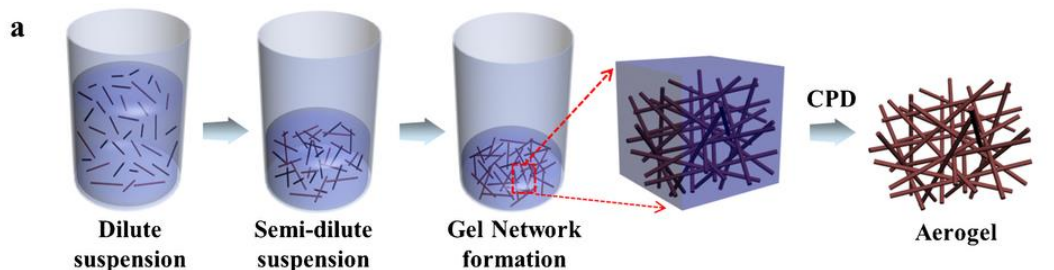
TEM (bar=50nm)



3. Folyadékfázisú módszerek

Szol-gél eljárás - Aerogélek

Alternatív eljárásokkal előállíthatunk aerogélt más eljárásokkal előre szintetizált nanorészecskékből, nanovezetékekből, nanocsövekből (pl. CNT), grafénből stb.



Forrás: Jung, Scientific Reports, 2, 849, 2012

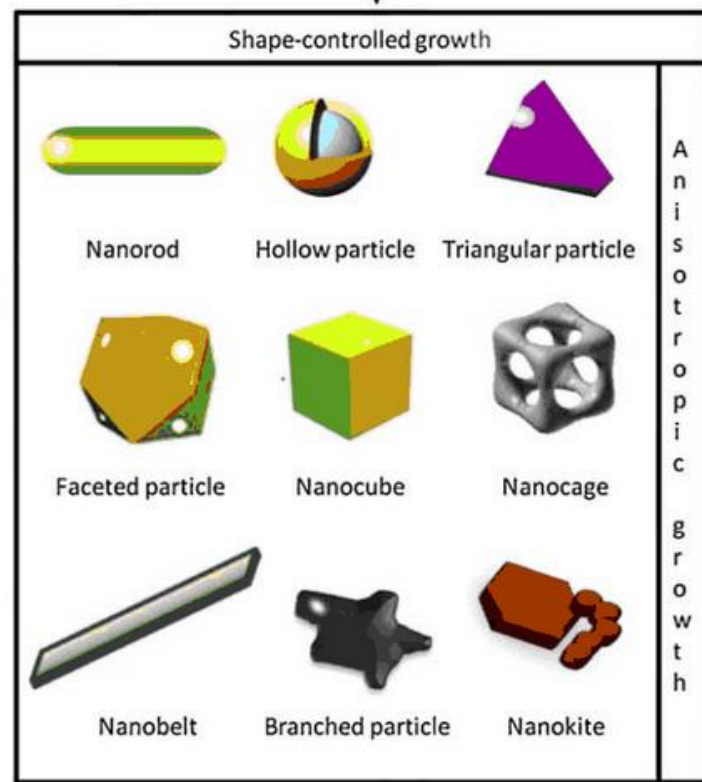
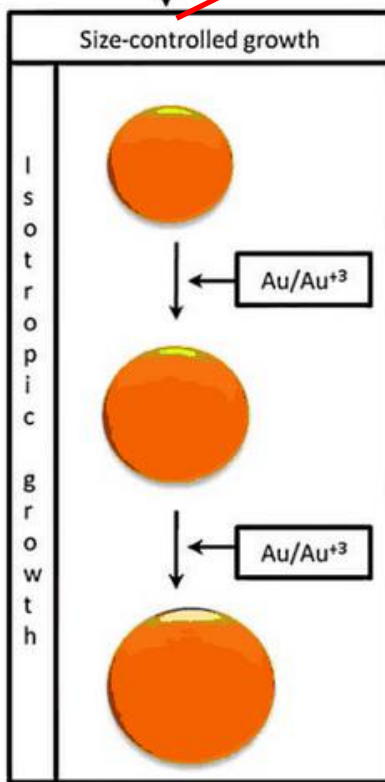
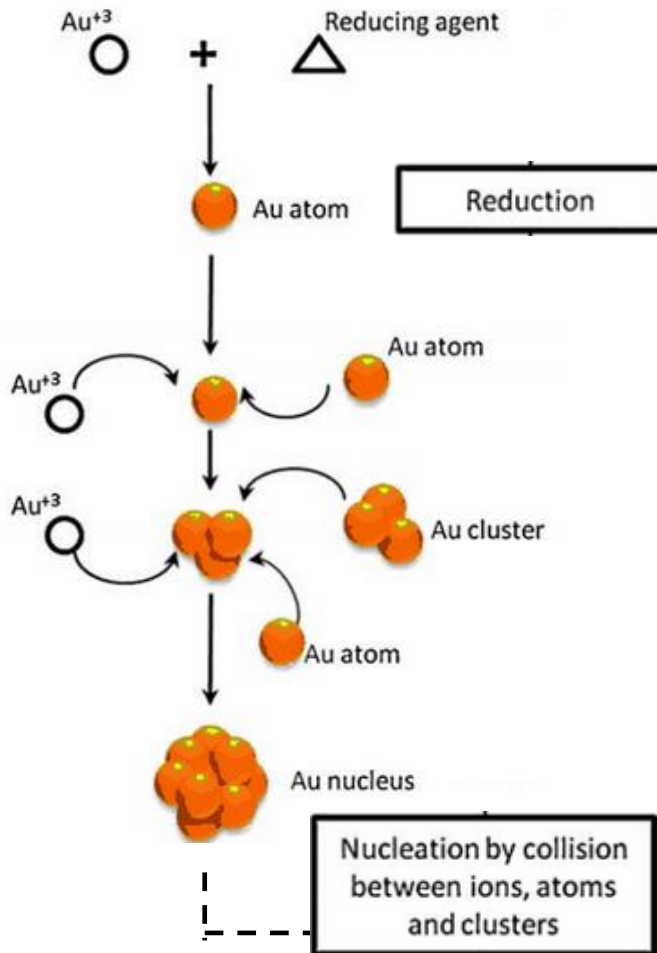
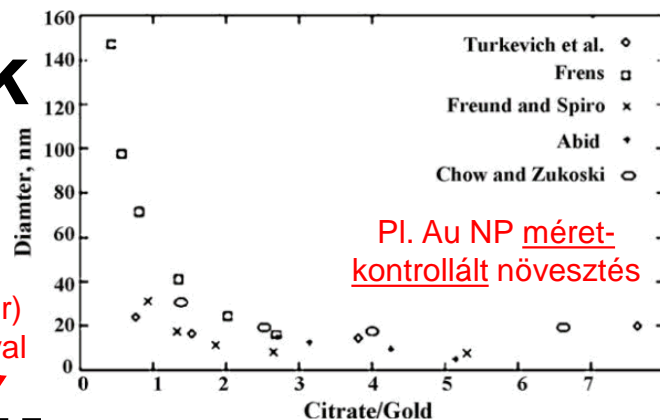
Forrás: Chen, J. Mater. Chem., 2012, 22, 22090-22096

3. Folyadékfázisú módszerek

Kontrollált kémiai redukció

Pl. Au NP-k létrehozása HAuCl_4 -ből

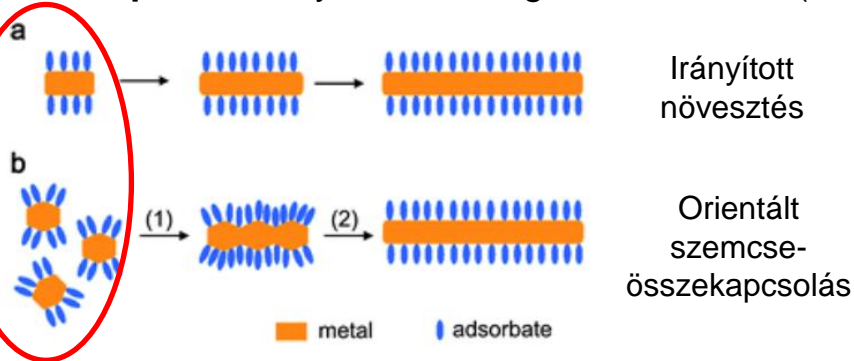
Citrát
(redukálószer)
hozzáadásával



3. Folyadékfázisú módszerek

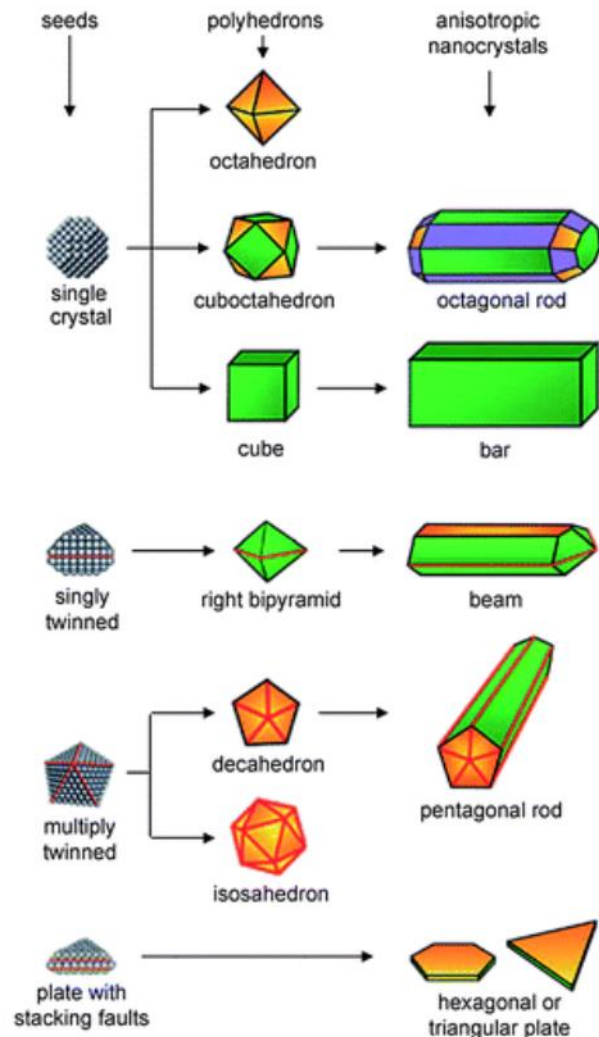
Kontrollált kémiai redukció – alak-kontrollált növesztés

Első lépés: kristályosodási magok létrehozása (seed-ek)



Bizonyos **felületaktív anyagok** kristályorientációtól függő mértékben adszorbeálódnak az egyes síkokra -> szabályozható a növekedés.

Második lépés: a létrehozott kristályosodási magok definiálják a belőlük létrehozható struktúrákat. Illusztráció FCC (pl. Au, Ag) anyagok esetére. Színek: zöld: {100}, narancs {111}, lila {110} síkok. A növekedéshez megfelelő körülményekre van szükség (growth conditions, termodinamikailag, vagy kinetikával kontrollált növekedés), amiken keresztül lehetőségünk nyílik szabályozásra.



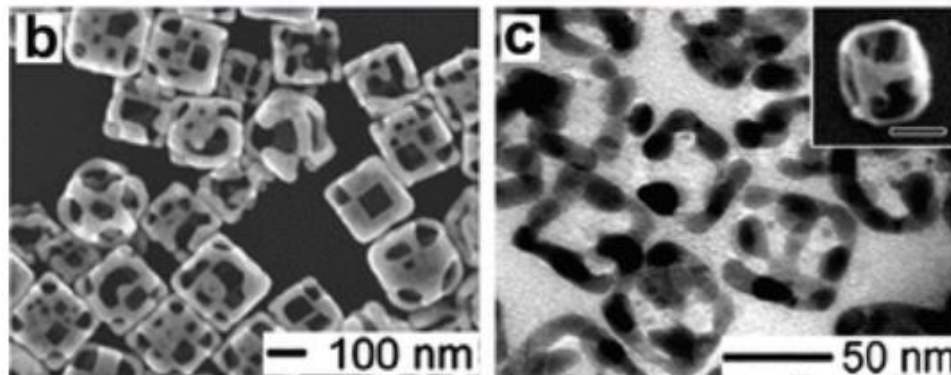
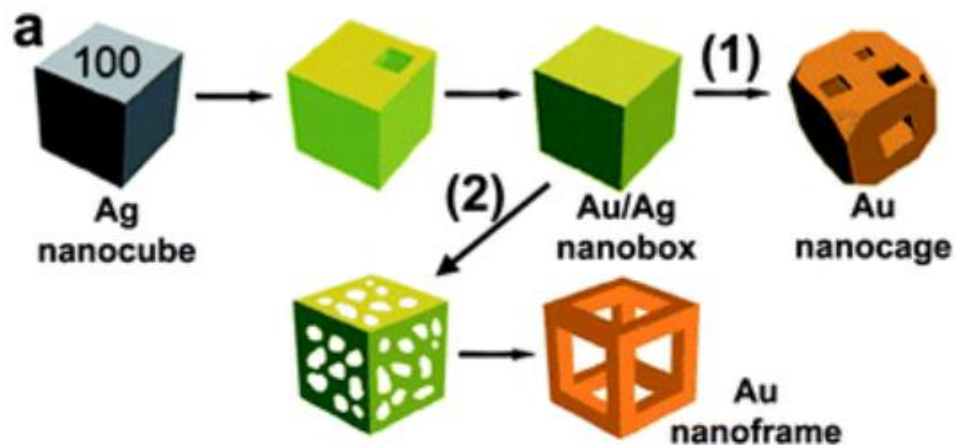
3. Folyadékfázisú módszerek

Kontrollált kémiai redukció – alak-kontrollált növesztés/2

Bonyolultabb struktúrák létrehozásához lehetőség van már létrehozott nanorészecskéket template-ként felhasználni.

Példa: arany/ezüst kompozit nanokocka, arany nanoketrec/nanokeret előállítása:

- ezüst nanokockából indulunk ki.
- az ezüst nanokockákat tartalmazó oldathoz HAuCl_4 -et adunk, majd felforraljuk.
- első lépésben az arany leválasztódik az ezüst felületére, majd megindul a két fém galvanikus cseréje (galvanic replacement).
- köztes állapotban az ezüst szelektív eltávolításával lehetséges az arany nanoframe előállítása.



3. Folyadékfázisú módszerek

Fémek elektrokémiai leválasztása

Fém vékonyrétegeket a már említett gőzfázisú módszerek mellett előállíthatunk elektrokémiai eljárásokkal is, amelyeknek van pár potenciális előnye PVD/CVD módszerekkel szemben:

- Nem igényelnek költséges vákuumtechnikai berendezéseket.
- A leválasztás alacsony hőmérsékleten is végezhető.
- Nem-egyensúlyi fázisok is előállíthatóak.
- Csökkenthető a leválasztott fémréteg porozitása és szemcsemérete.

A katódos leválasztás fémion tartalmú elektrolitból történhet:

- konstans egyenáramú elektrolízissel,
- pulzáló elektrokémiai leválasztással,
 - galvanosztikus (az áram (és reakciósebesség) konstans, a feszültség változik),
 - potenciosztatikus (a feszültség (a reakció hajtóereje) konstans, a reakcióseb. változik),
- árammentes leválasztás (redukálószerrel, katalitikus felületre, vagy tömbi oldatban).

Elektrolízis esetén:



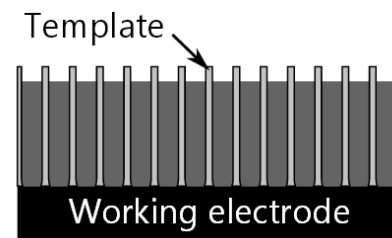
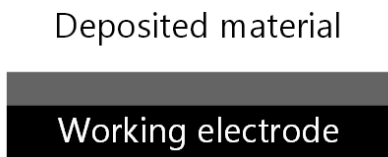
Árammentes leválasztás esetén:



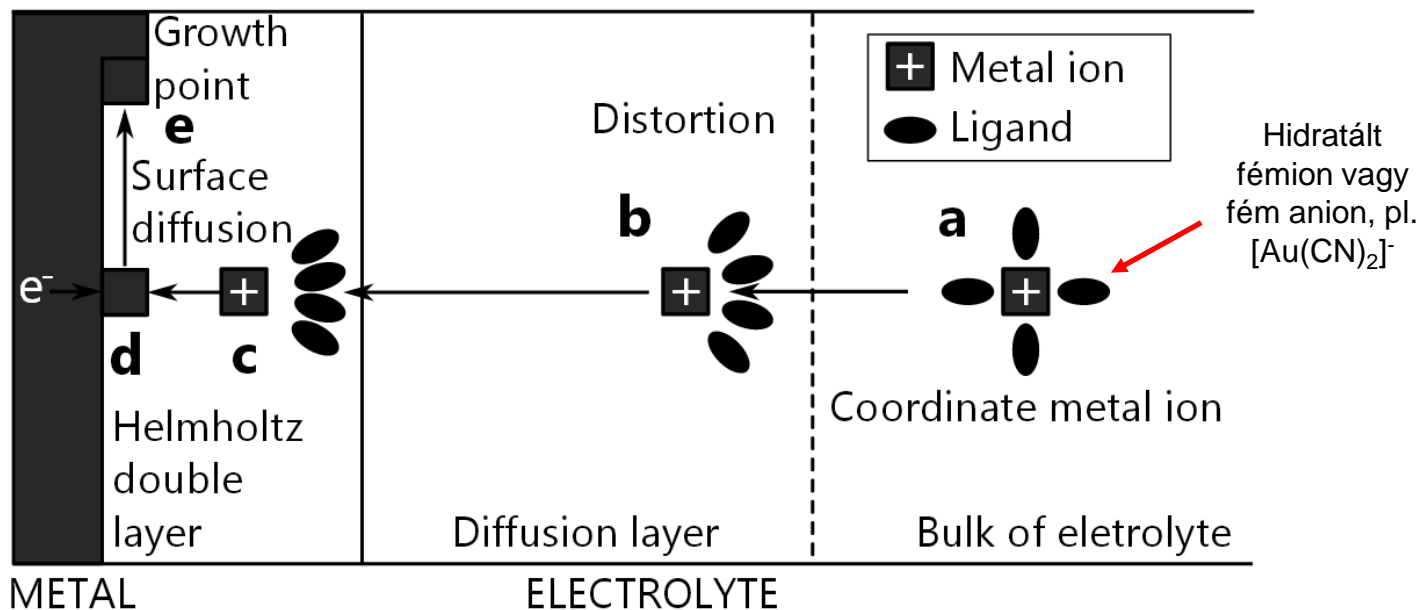
3. Folyadékfázisú módszerek

Fémek elektrokémiai leválasztása

Elektrokémiai leválasztás esetén a munkaelektrodra választjuk le a fémot, ami lehet egy nano-mintázatot tartalmazó template is.



Az elektrokémiai leválasztás folyamata



3. Folyadékfázisú módszerek

Nanopórusok kialakítása anódos oxidálással

Anódosan oxidált alumínium (AAO) példáján bemutatva:

Porózus alumínium-oxid növesztése galvanosztatikusan (állandó áram, A), ill. potenciosztatikus módon (állandó potenciál, B), valamint a réteg növekedésének folyamata (C)

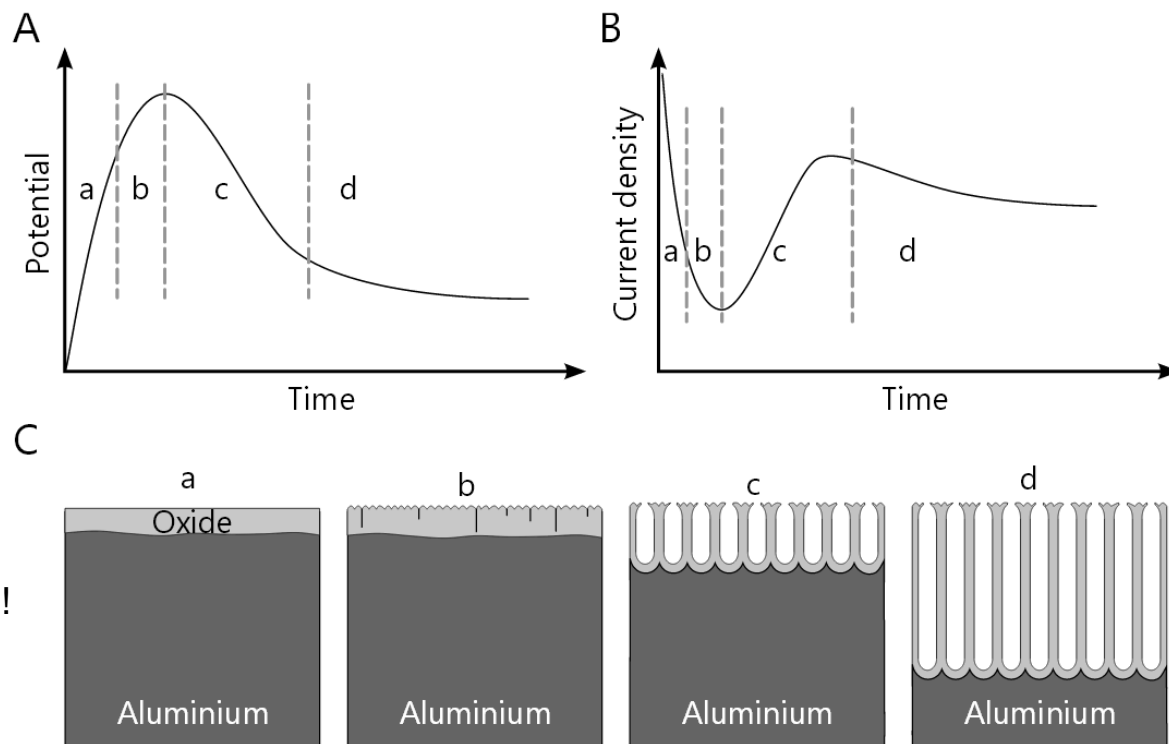
Technológiai paramétereken keresztül

- elektrolit,
- hőmérséklet,
- áramsűrűség,

hangolható paraméterek:

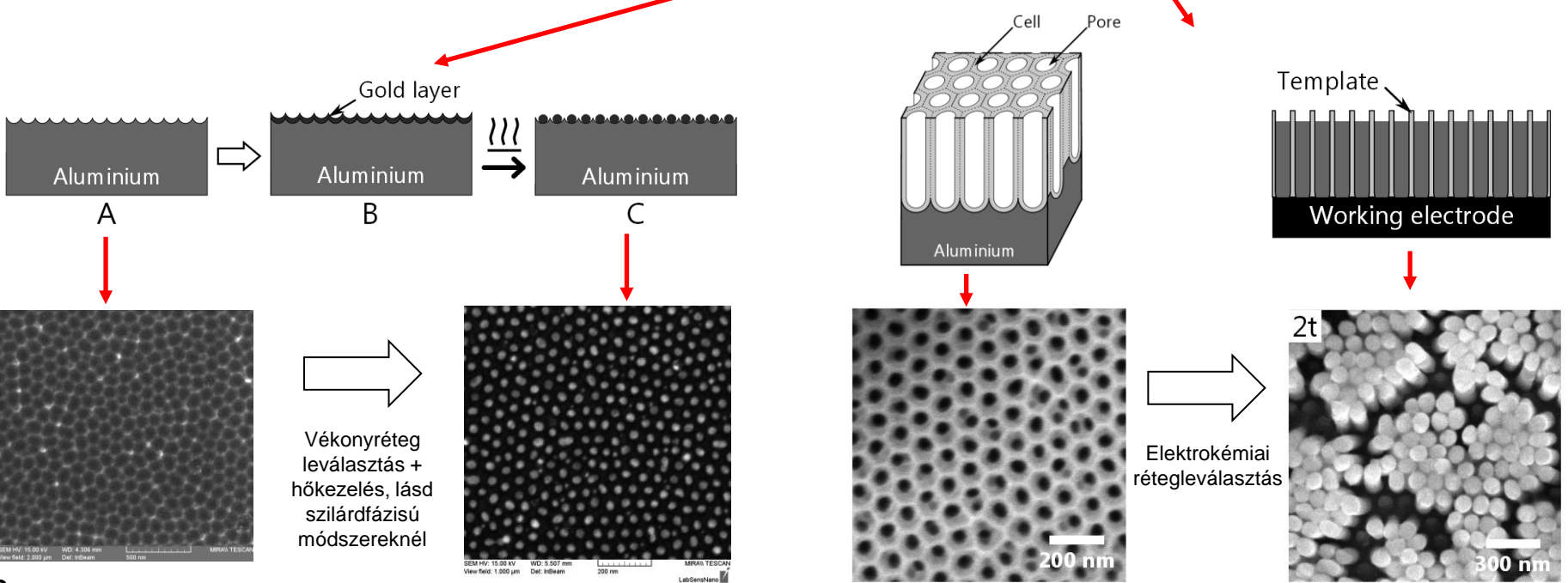
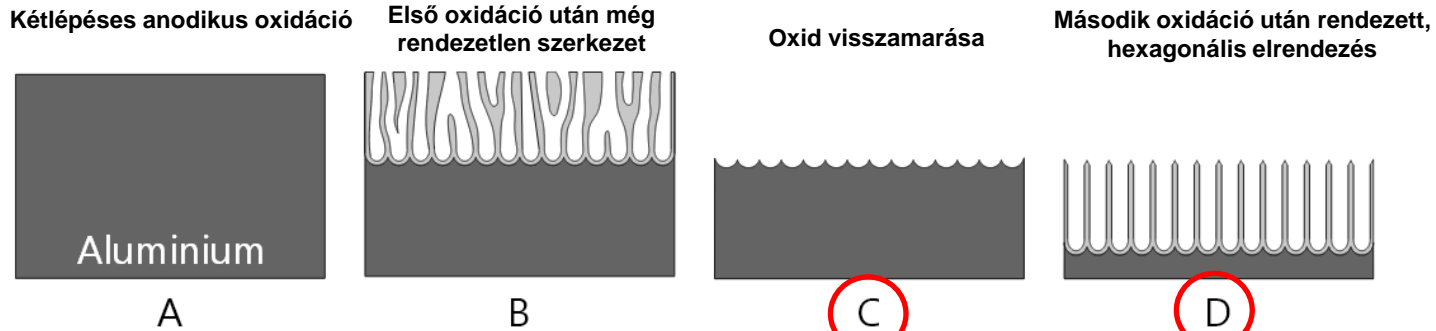
- pórusátmérő (20-200 nm),
- periodicitás (50-400 nm),
- térkitöltés (10^9 - 10^{11} db/cm²).

Nagy felületen szabályos struktúrák!!!



3. Folyadékfázisú módszerek

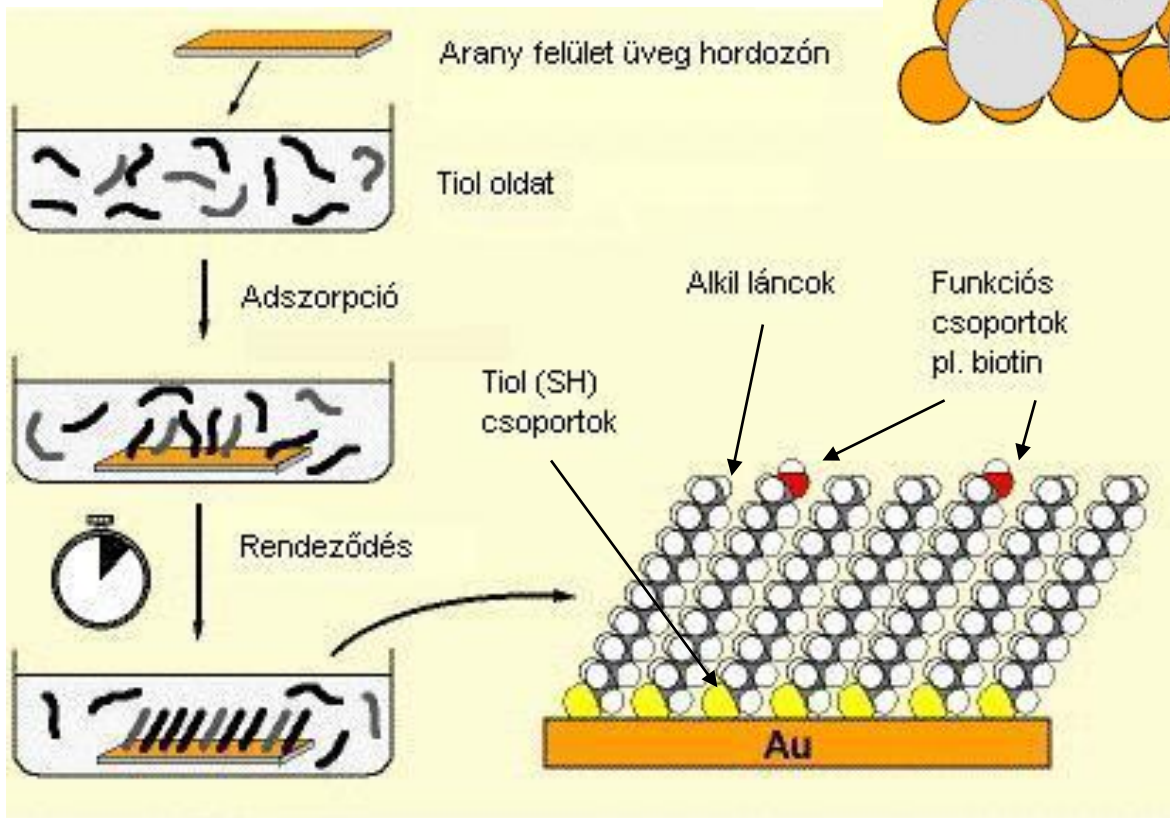
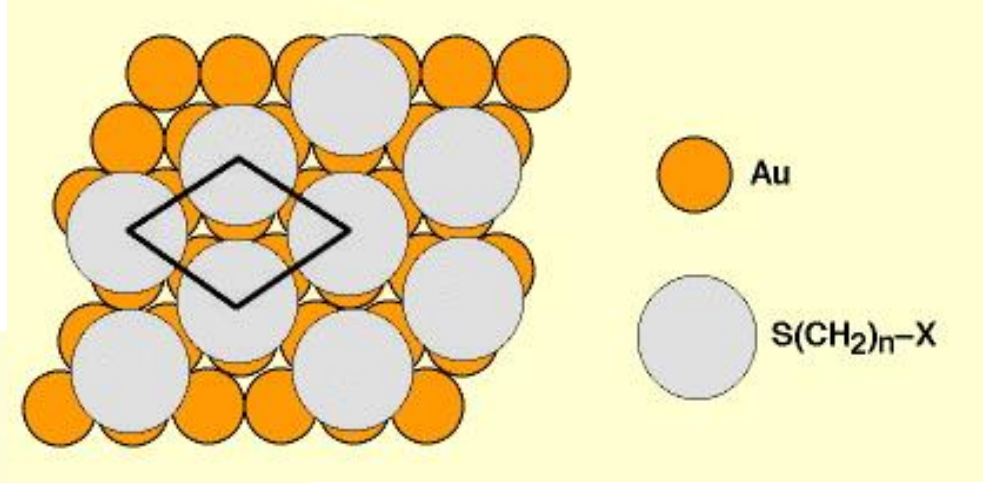
Nanovezetékek és nanorészecskék kialakítása a pórusos templaten



3. Folyadékfázisú módszerek

Önszerveződő rendszerek

Példa/1: alkántiol SAM arany felületen

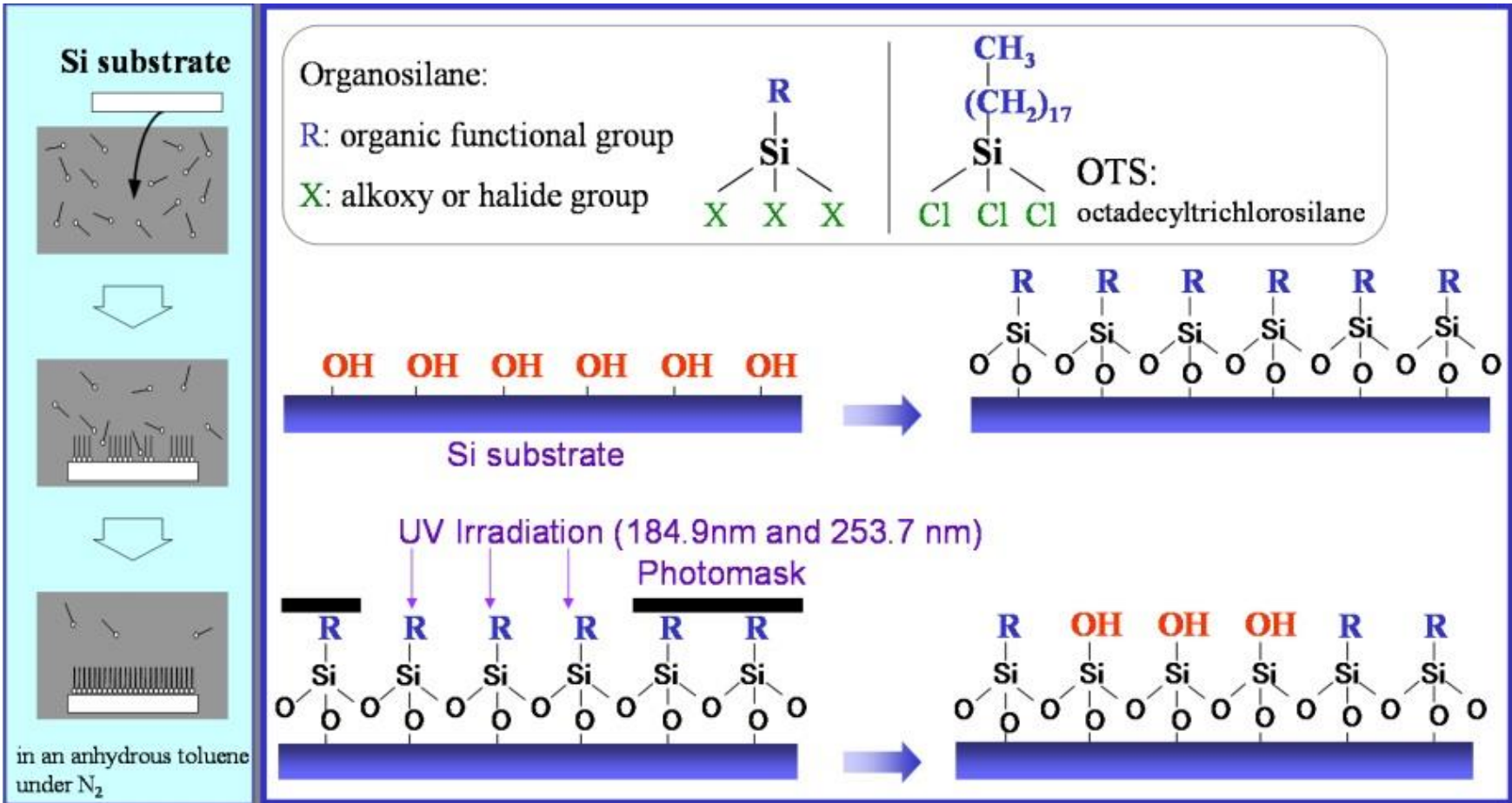


SAM – Self-Assembled Monolayer (önszerveződő monoréteg technika):

- a molekula egyik végére egy tiol (SH) csoportot szintetizálunk
- a szál másik végén általában hidroxil (OH) csoport ->
- kén-arany kovalens kötés -> három arany atom közé köt be egy kén
- leggyakrabban használt anyag: 6-mercapto-1-hexanol (MCH)

3. Folyadékfázisú módszerek

Önszerveződő rendszerek – organoszilán (OTS), Si, üveg felületen

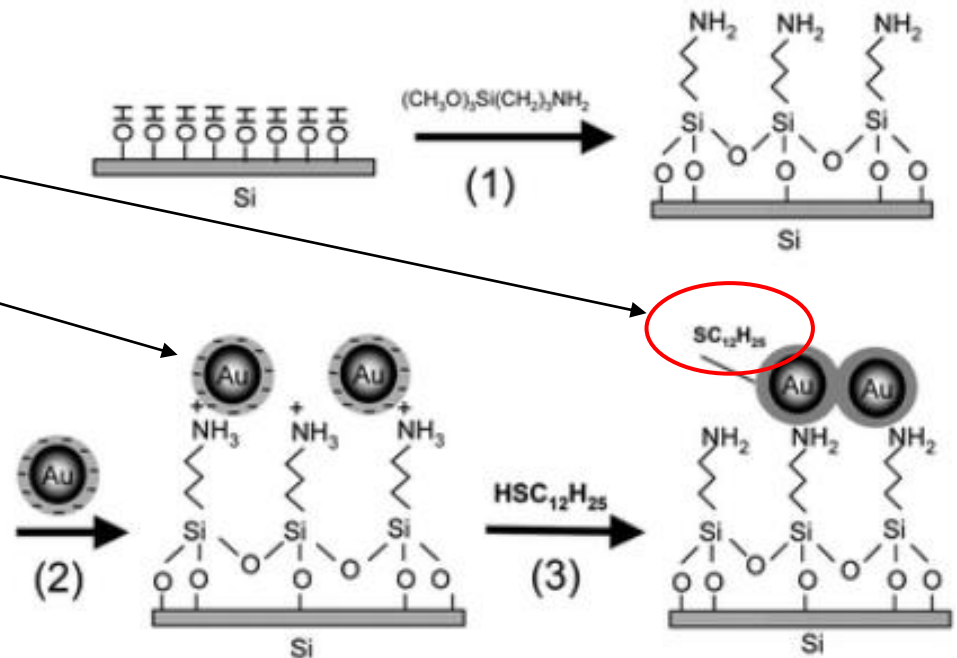
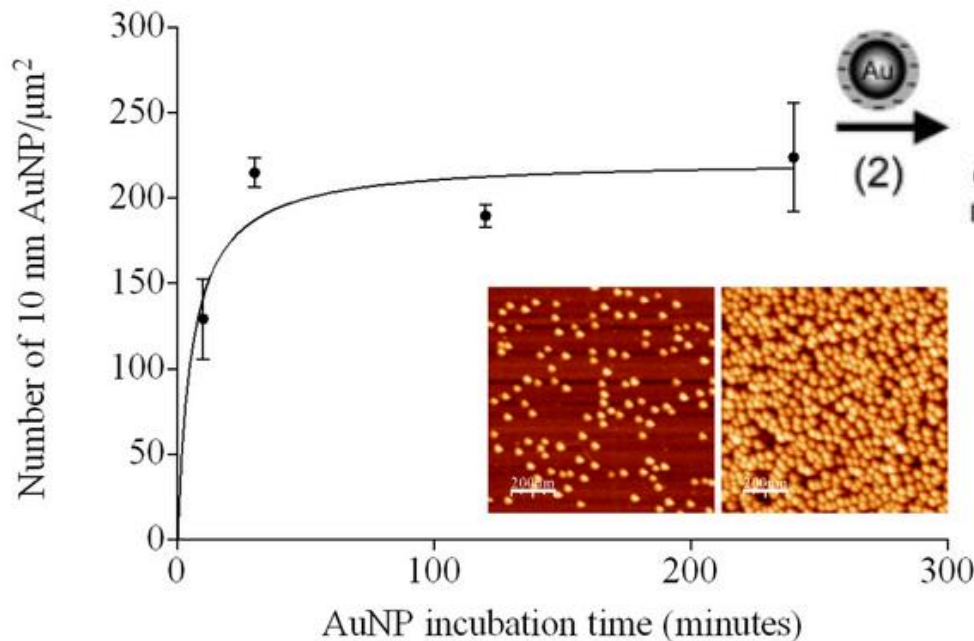


3. Folyadékfázisú módszerek

Fémes nanorészecskék immobilizációja aminoszilánnal aktivált felületre

Az arany nanorészecskék immobilizáció után tovább funkcionálizálhatóak

Citráttal stabilizált arany nanorészecskék (lásd folyadékfázisú módszerek)

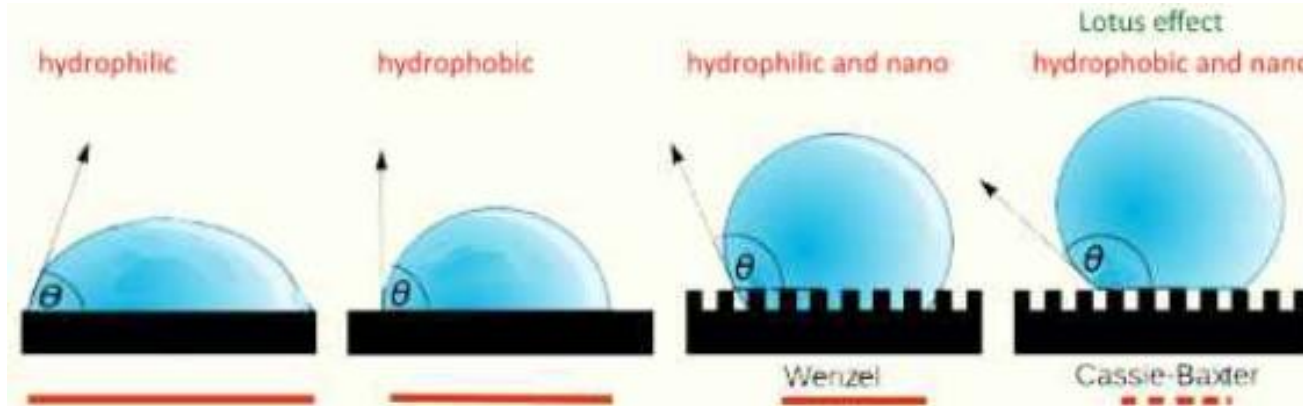


A részecskék sűrűsége szabályozható

3. Folyadékfázisú módszerek

Szuperhidrofób felületek -> öntisztuló felületek

Szuperhidrofób: $\Theta > 150^\circ$

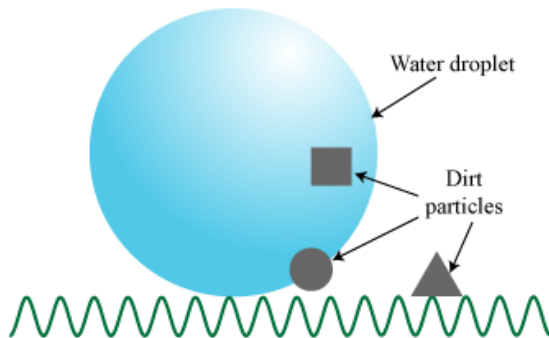


$\Theta < 90^\circ$

$\Theta > 90^\circ$

Wenzel

Cassie-Baxter



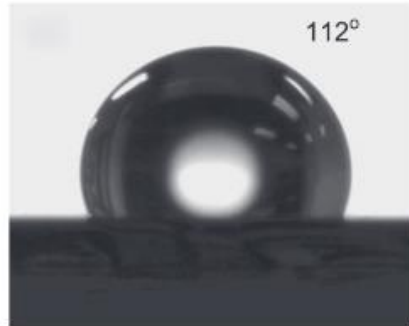
3. Folyadékfázisú módszerek

Önszerveződés: Példa - OTS alapú szuperhidrofób felület

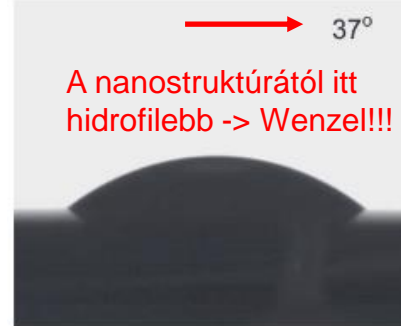
AIC a-Si: aluminum-induced crystallization (AIC) of amorphous silicon (a-Si)



(a)



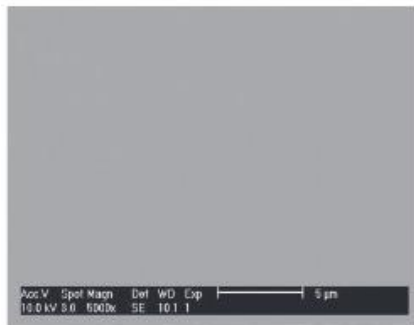
(b)



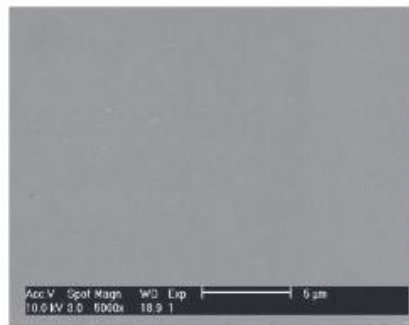
(a)



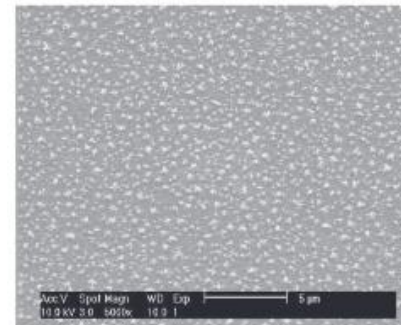
(b)



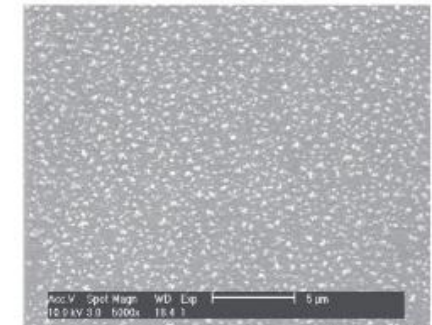
(c)



(d)



(c)



(d)

tiszta, sima Si

sima Si + OTS
hidrofób a SAM miatt

Mikro/nanostrukturált
(AIC a-Si), tiszta

Mikro/nanostrukturált
(AIC a-Si), + OTS
szuperhidrofób

3. Folyadékfázisú módszerek

Önszerveződés: Szuperhidrofób felületek

Egyszerre függ a felület anyagi minőségétől, strukturáltságától, valamint a használt önszerveződő rendszertől és funkciós csoporttól

Sima Au/Ag felületeken mért kontaktszög különböző SAM-okra

SAM	gold	silver
C ₆ H ₅ NH ₂	96.3	97.8
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	103.4	107.2
C ₈ H ₁₇ NH ₂	86.0	85.1
C ₁₂ H ₂₃ NH ₂	77.2	82.2
C ₁₆ H ₃₁ NH ₂	84.6	95.2
C ₁₈ H ₃₅ NH ₂	85.3	103.3
C ₆ H ₅ SH	98.3	99.5
C ₆ F ₅ SH	106.2	109.4
C ₆ H ₁₃ SH	98.6	96.9
C ₁₀ H ₂₁ SH	102.7	104.7
C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SH	108.6	116.5
C ₁₈ H ₃₅ SH	109.4	108.5
no SAM (pure metal)	71.0	72.8

A kontaktszögek nanostrukturált felületek esetén (bow-tie Ag nanorészecskék)

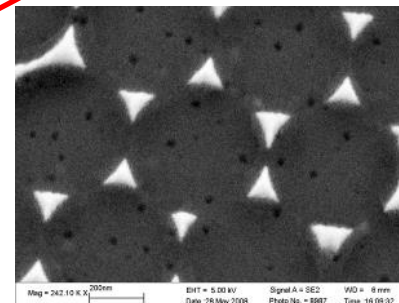
SAM	islands on glass	Ag	Ag surface + islands	difference flat Ag/Ag + islands (%)
C ₆ H ₅ NH ₂	76.7	97.8	111.0	14
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	85.8	107.2	120.8	13
C ₈ H ₁₇ NH ₂	78.2	85.1	114.7	35
C ₁₂ H ₂₃ NH ₂	70.7	82.2	110.9	35
C ₁₆ H ₃₁ NH ₂	76.7	95.2	110.7	16
C ₁₈ H ₃₅ NH ₂	79.3	103.3	107.6	4
C ₆ H ₅ SH	73.3	94.2	106.3	13
C ₆ F ₅ SH	83.6	109.4	127.8	17
C ₆ H ₁₃ SH	79.9	96.9	127.5	32
C ₁₀ H ₂₁ SH	78.9	104.7	133.8	28
C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SH	85.7	116.5	147.0	26
C ₁₈ H ₃₅ SH	82.0	108.5	128.3	18

A szigetek méretfüggésének vizsgálata

height of silver islands (nm)	CA of plain silver	CA with 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanethiol
10	62.8	106.5
20	63.6	118.2
40	67.5	147.0
80	66.0	161.3

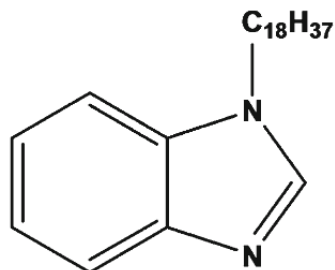
+SAM -> szuperhidrofób

Itt a nanostrukturától önmagában a hidrofób irányba tolódik a sima felülethez képest – Cassie Baxter!!!

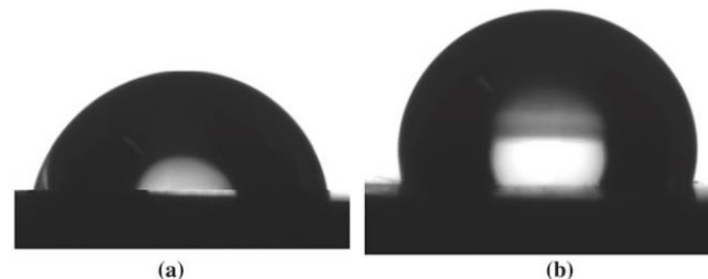


3. Folyadékfázisú módszerek

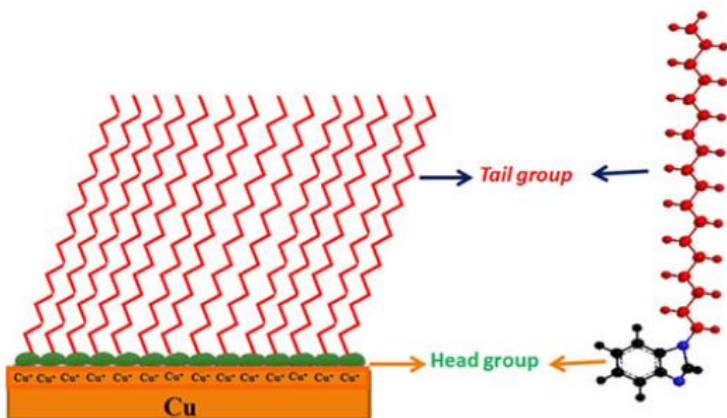
Önszerveződés: korrózióvédelem önszerveződő rétegekkel



1-octadecyl-1H-benzimidazole (OBI)



Kontaktszög mérések a) réz, b) OBI réteg



Réz felületen kialakított önszerveződő réteg

Specimen	Conc. (M)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV dec. $^{-1}$)	b_c (mV dec. $^{-1}$)	IE (%)
Bare copper	0.02	-54.7	8.870	59.8	-166.2	-
Copper with OBI film	0.02	-163.8	0.037	65.0	-73.6	99.6
Bare copper	0.05	-75.2	11.723	65.2	-148.1	-
Copper with OBI film	0.05	-218.1	0.126	51.3	-87.0	98.9

Polarizációs görbékből (standard korrózióvizsgálat) származtatott korróziós potenciál (E_{corr}), korróziós áram (i_{corr}) és Tafel konstans (b_a , b_c) értékek. Az IE inhibíciós határfok (inhibition efficiency) a korróziós áramokból számolható korróziós ráták hányadosaként származtatható a tiszta Cu és a bevont felület esetén.

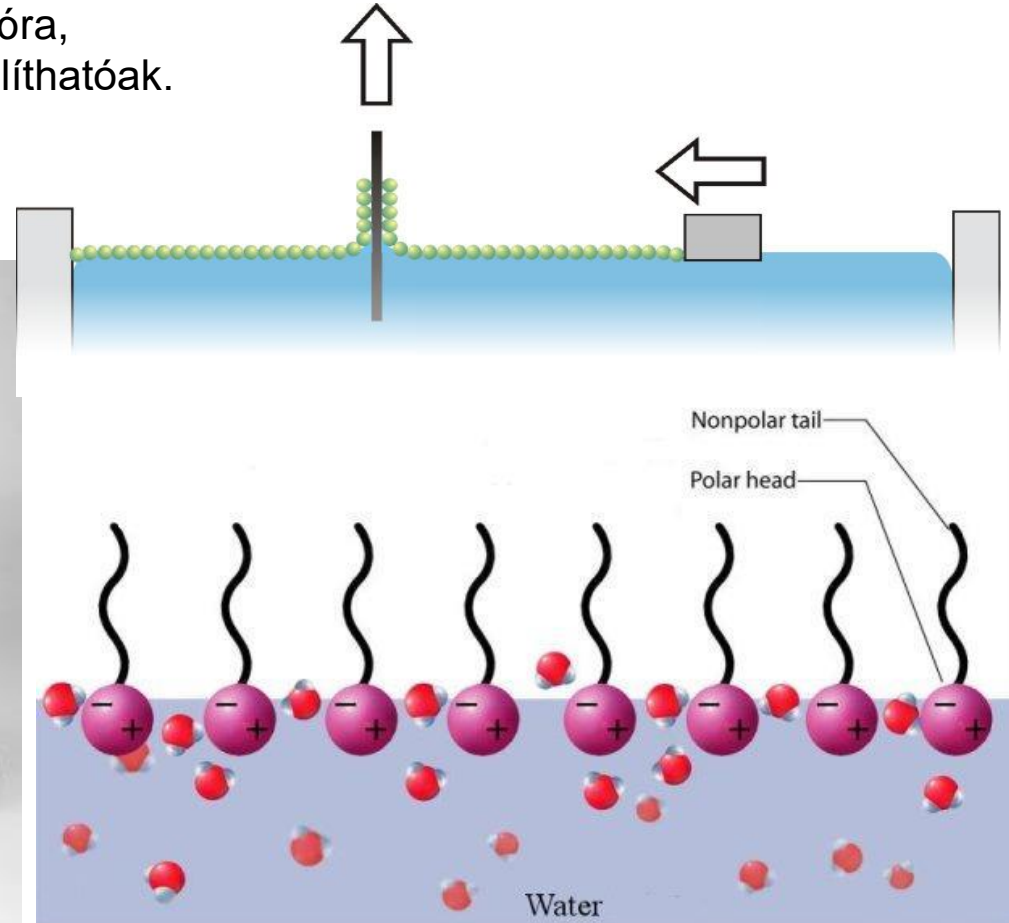
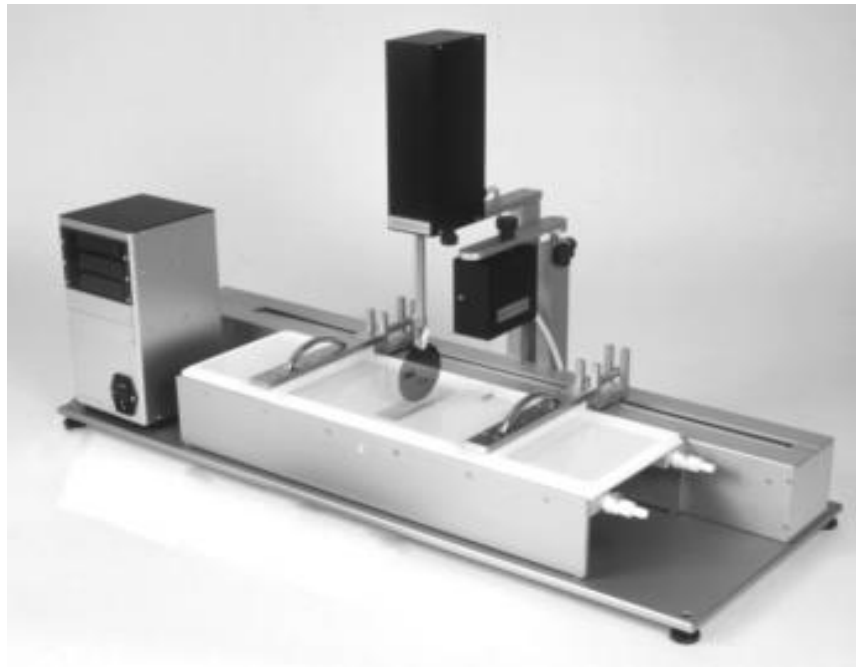
3. Folyadékfázisú módszerek

Langmuir-Blodgett-rétegek

Tulajdonságok:

- amfil molekulák (hidrofób és hidrofil részeket tartalmazó nyújtott molekulák oldatban,
- rendezett rétegek átvitele szilárd hordozóra,
- egy vagy több rétegű nanofilmek is előállíthatóak.

SensEdu



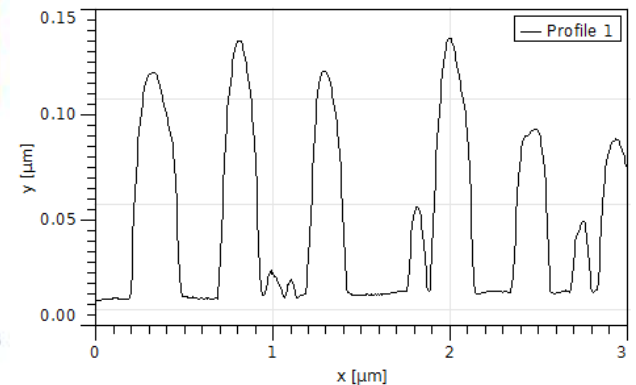
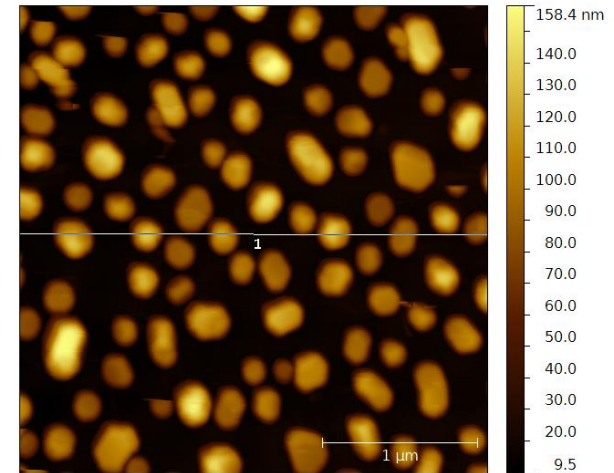
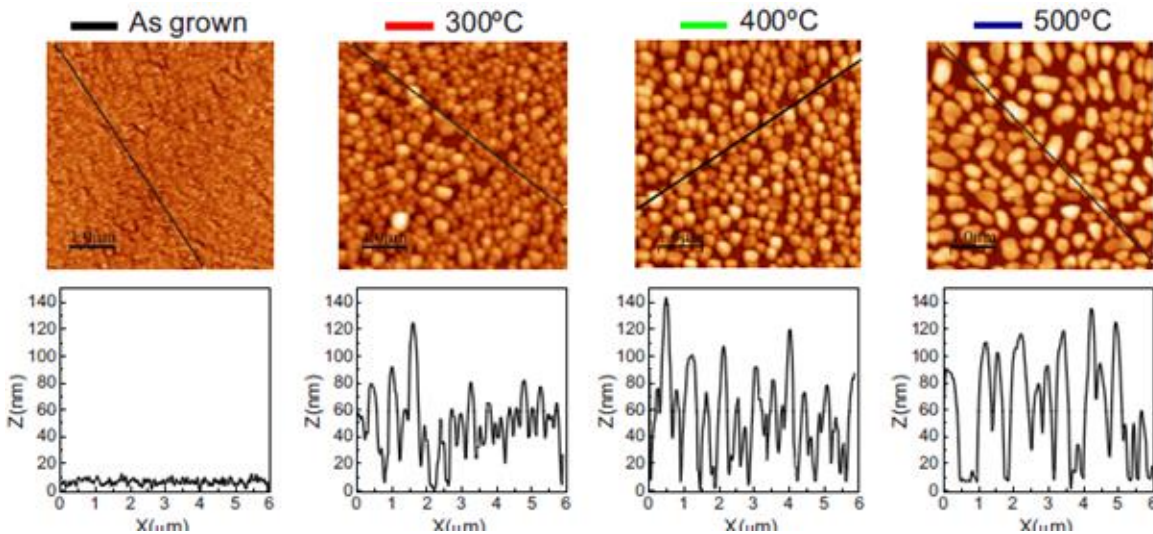
4. Szilárdfázisú módszerek

Arany nanorészecskék előállítása hőkezeléssel

Kiindulás: üveghordozóra porlasztott/párolgatatott vékony (5-25 nm) aranyréteg.

A hőkezelés (annealing) során sok paraméter befolyásolja a kialakuló réteg vastagságát:

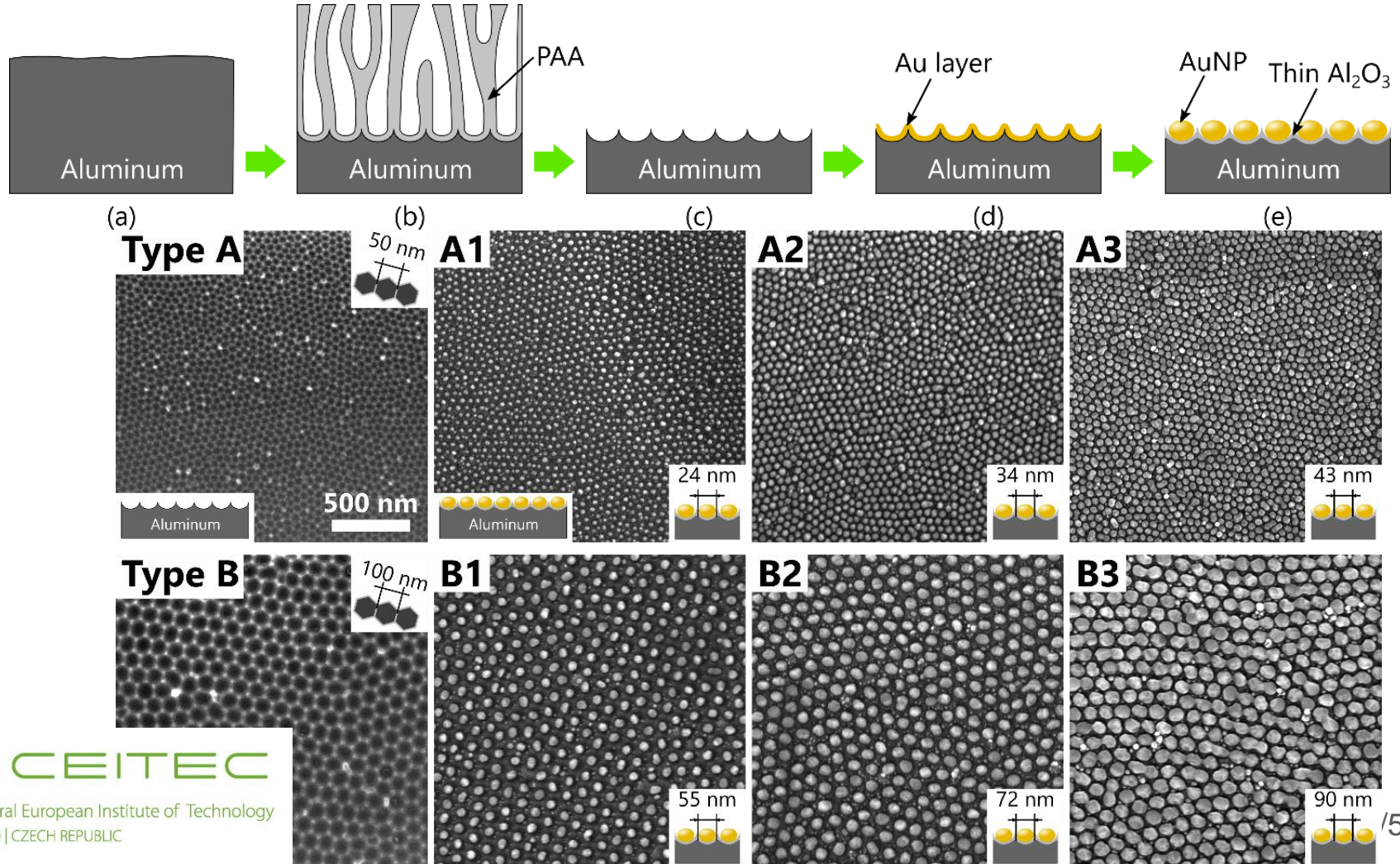
- kiindulás rétegvastagság,
- diffúzió sebessége a felületen (üveg minősége, tisztasága),
- hőmérséklet,
- hőkezelés ideje,
- hűtési meredekség stb.



4. Szilárdfázisú módszerek

Arany nanorészecskék előállítása hőkezeléssel

A korábban ismertett nanopórusos templát használatával nagyfokú kontroll érhető el a nanorészecskék alakja mérete és elrendezése fölött is. (T. Lednicky munkája)



4. Szilárdfázisú módszerek

Technológiai probléma: bizonyos vizsgálatokhoz (pl. AFM-es technikák) atomi simaságú felület pl. arany vékonyréteg szükséges!

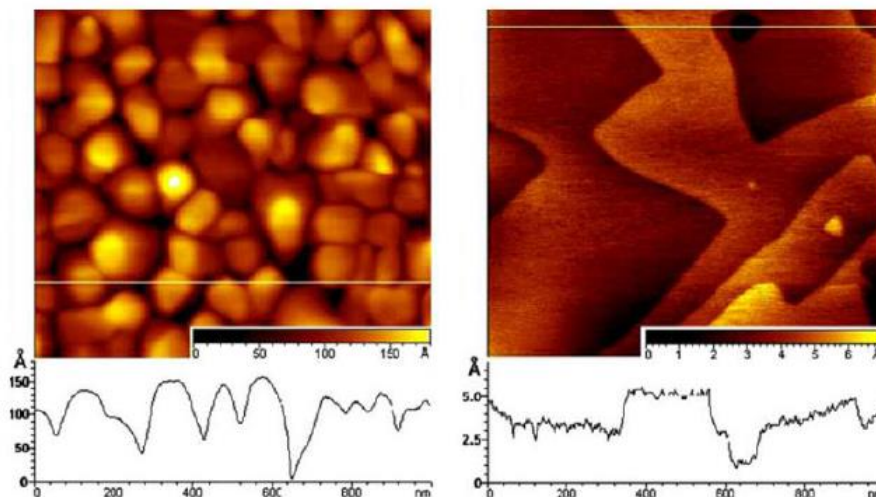
Atomian sima arany előállítási lehetőségei:

- epitaxiális rétegnövesztéssel, pl. szilíciumra, MICA-ra, vagy zafírra,
- PVD-vel létrehozott réteg **hőkezelése**,
- MICA-transzfer technológia.

Epitaxiális arany MICA-n
(kereskedelmi forgalomban)



Hőkezeléssel létrehozott teraszok MICA-n



4. Szilárdfázisú módszerek

Vékonyrétegek hőkezelése (annealing)

A nanorészecskék és az atomian sima felület létrehozásánál is üveghordozóra párologtatott arany vékonyréteget hőkezelünk. Mi a különbség és a hasonlóság a két technológia között?

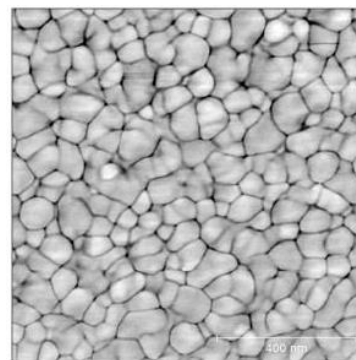
Nanorészecskék létrehozása:

- nincs adhéziós réteg (pl. Ti, Cr) az üveg és az arany között,
- kis kiindulási rétegvastagság (<15 nm),
- hosszú hőkezelési idő (1-2 óra, pl. 350-400 °C-on).
- mechanizmus: mivel az Au atomok adhéziója az üveghez, szilíciumhoz stb. rossz, a megemelt hőmérsékleten nagyobb mértékű felületi diffúzió következtében összeugranak részecskékké.

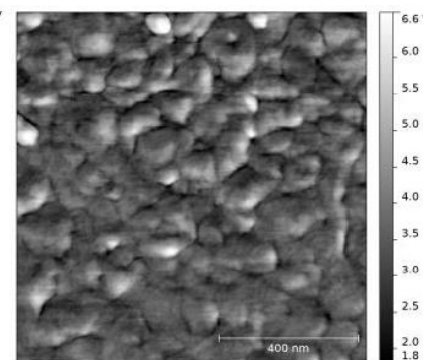
Atomian sima felület létrehozása:

- van adhéziós réteg (pl. 20 nm Cr vagy Ti),
- nagyobb rétegvastagság (pl. 100-300 nm Au),
- rövid hőkezelés (pár perc pl. 200-400 °C-on),
- mechanizmus: a megemelt hőmérsékleten a vékonyréteg szemcseszerkezete átkristályosodik.

Hőkezelés előtt



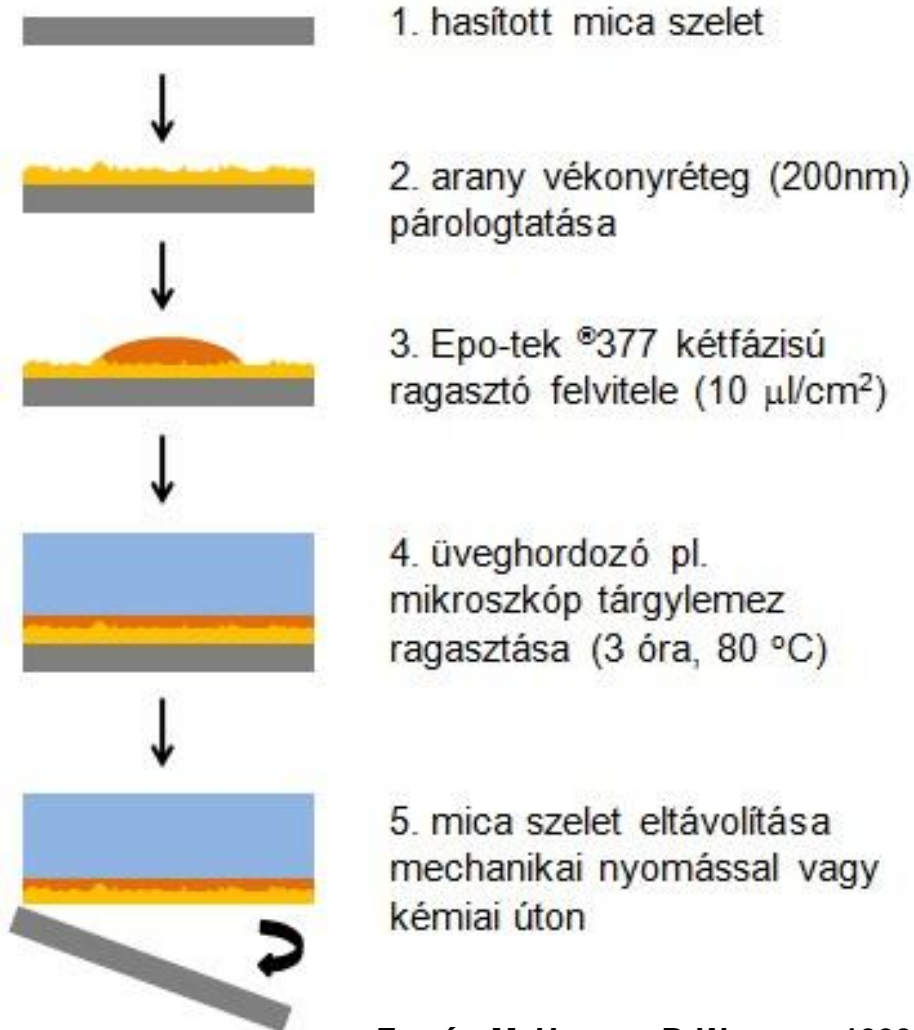
Hőkezelés után



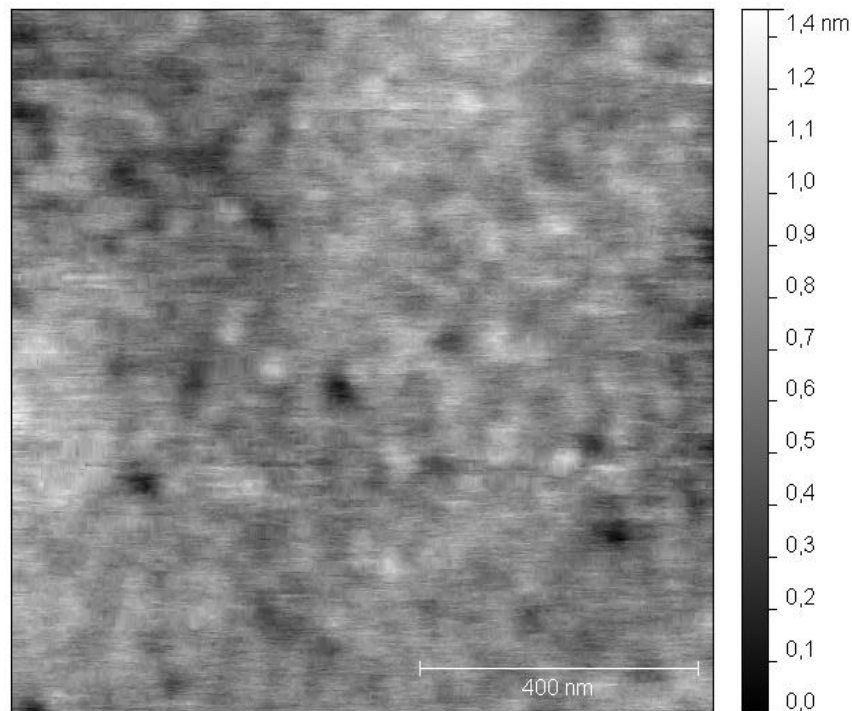
Illusztráció: saját tapping-AFM fázis képek, 1 perc 230 °C-on jól látszik a szemcsehatárok elmosódása a hőkezelés után (első lépés). Eredmény: teraszos felület.

4. Szilárdfázisú módszerek

A MICA (csillám) replika készítés transzfer-technológiája



Cél: Közel atomi simaságú (kis felületi érdességű) arany vékonyréteg előállítása



MICA-replika
200 nm Au
 S_a : 0.108 nm
(saját kép)

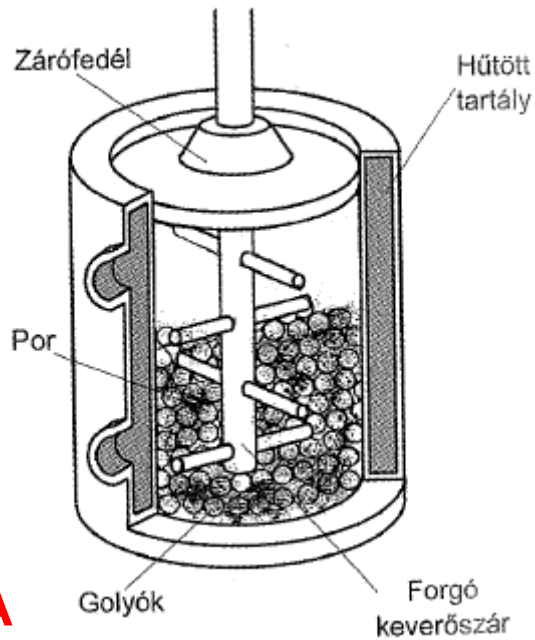
Forrás: M. Hegner, P. Wagner - 1993

4. Szilárdfázisú módszerek

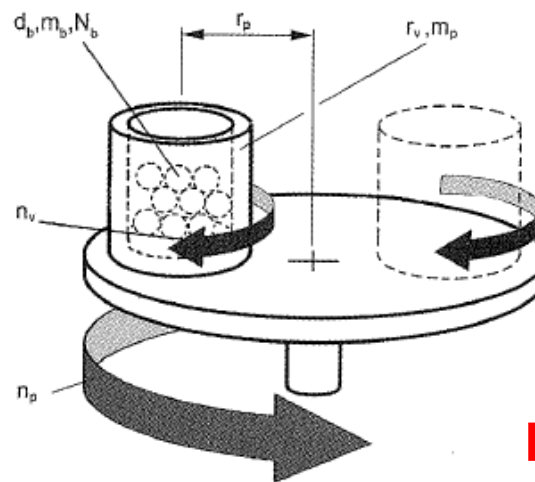
Mechanikai őrlésen alapuló eljárások

Főbb eszközök:

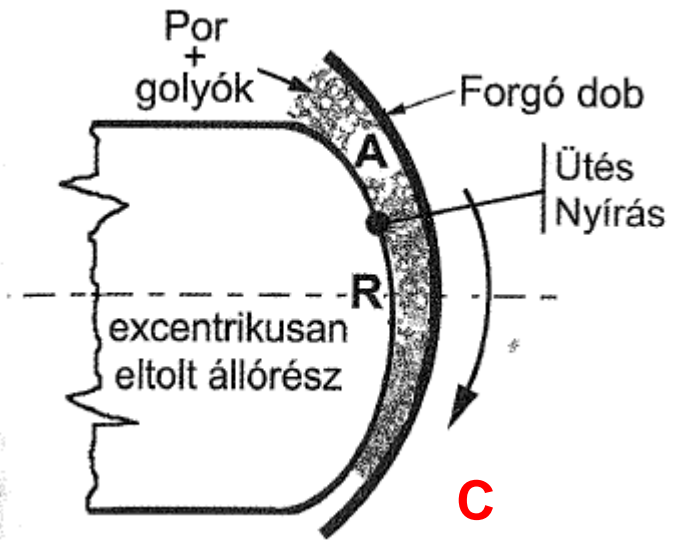
- attritor (forgókaros, golyós), **A**
- golyósmalom (bolygó, rázó, centrifugális), **B**
- mechanofúziós malom **C**.



A



B

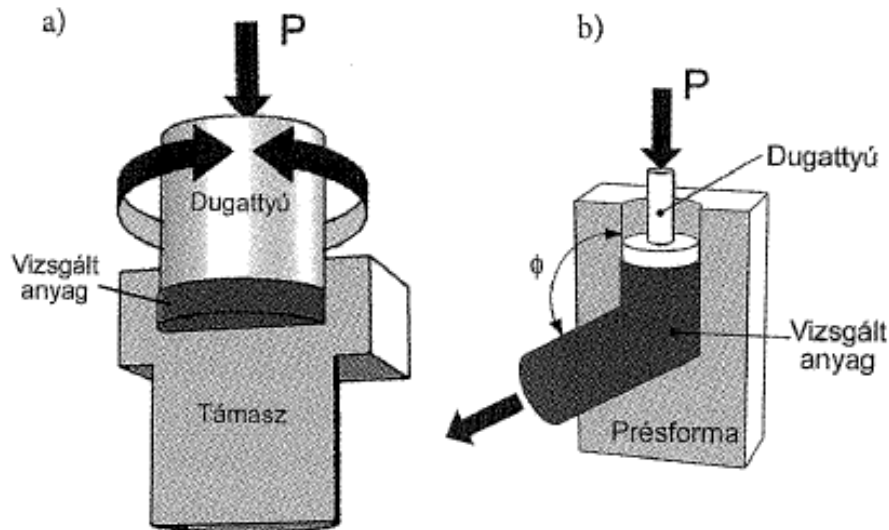


4. Szilárdfázisú módszerek

Nagymértékű képlékeny alakítás (SPD – Severe Plastic Deformation)

Főbb eljárások:

- könyöksajtolás (ECAP),
- nagy nyomású csavarás (HPT),
- nagymértékű plasztikus csavaró feszítés (SPTS),
- csavaró extrudálás (TE),
- több irányból alkalmazott kovácsolás (MDF),
- ciklikus extrudálás (CE), stb.



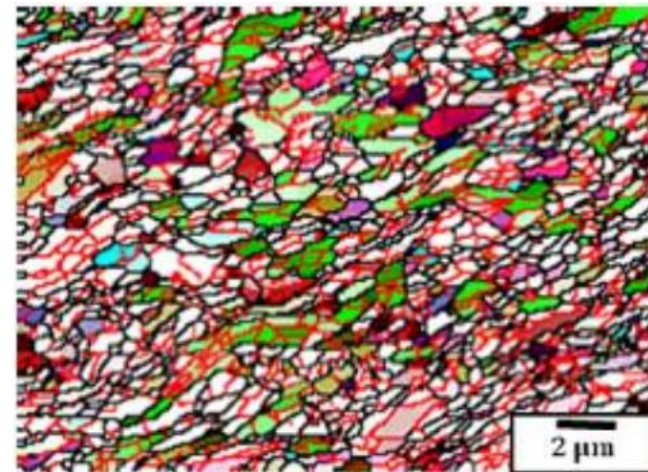
NS vs. UFG

Nanoszerkezetű anyagok (NS)

- Diszlokációs cellaszerkezet
- 10-100 nm cellaméret
- Vastag falak
- Extrém nagy alakítással (SPD)

Ultrafinom szemcsés anyagok (UFG)

- Vékony, nagyszögű határok
- 5 μm alatti szemcseméret
- NS anyagok hőkezelésével



Ellenőrző kérdések:

1. Definiálja a nanoszerkezetű anyagokat és csoportosítsa őket dimenziók (a „nano-kritérium” szabadsági foka) szerint.
2. Definiálja a „top-down” és a „bottom-up” kifejezéseket, adjon példákat jellemző előállítási technológiákra.
3. Milyen gőzfázisú nanoanyag előállítási technológiákat ismer (felsorolás szinten)? Egyet mutasson be bővebben (pl. PVD, CVD, CCVD, CVC, PLA, ALD, permethőbontás, stb).
4. Milyen folyadékfázisú nanoanyag előállítási technológiákat ismer (felsorolás szinten)? Egyet mutasson be bővebben (pl. elektrokémiai leválasztás, kontrollált kémiai redukció, template segített leválasztás, szol-gél, önszerveződés, Langmuir-Blodget, stb).
5. Milyen sziládfázisú nanoanyag előállítási technológiákat ismer (felsorolás szinten)? Egyet mutasson be bővebben (pl. mechanikai őrlés, SPD, hőkezelés, transzfer technológia, stb).
6. Tetszőleges felsorolt technológia (4. diáról) ismertetése.

Felhasznált és ajánlott irodalom:

Konczos Géza: Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába

Mojzes Imre: Mikroelektronika és Technológia

Mojzes Imre, Molnár László Milán: NanoTechnológia