

7.09.2009

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

Метрология: важнейшие методы, их возможности и ограничения

Размерно-зависимые химические и физикохимические свойства веществ

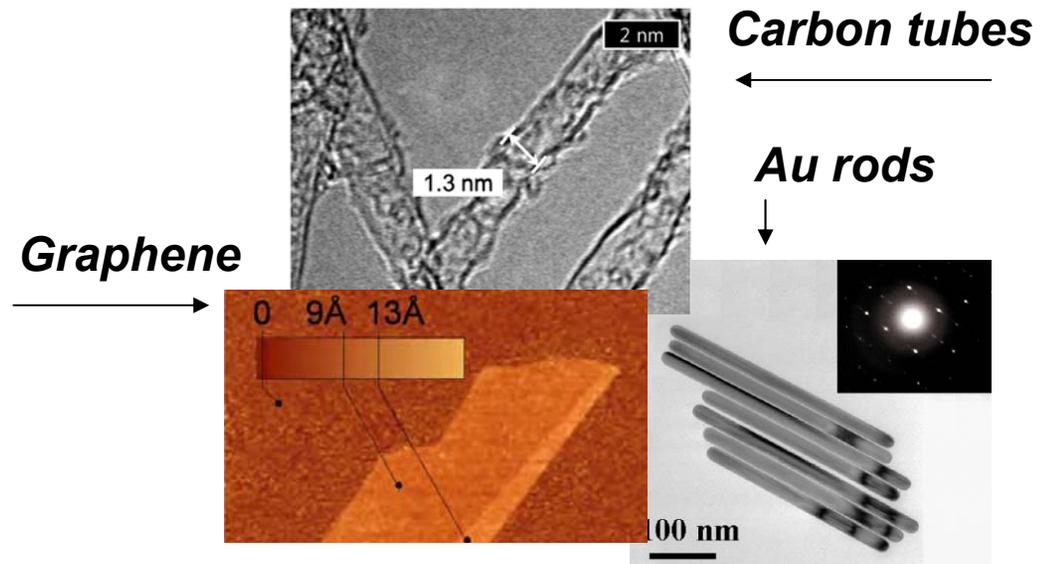
Классификация

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*)

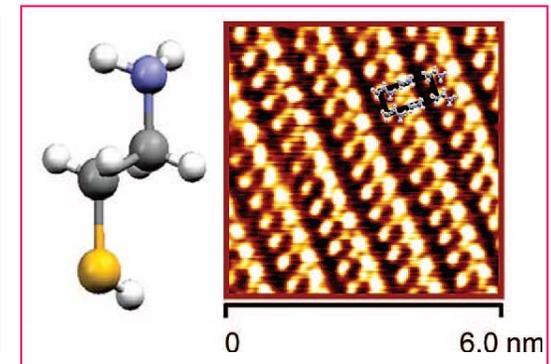
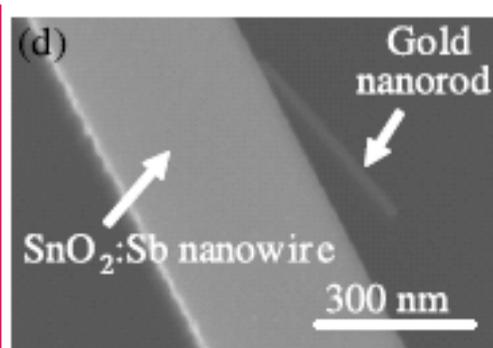
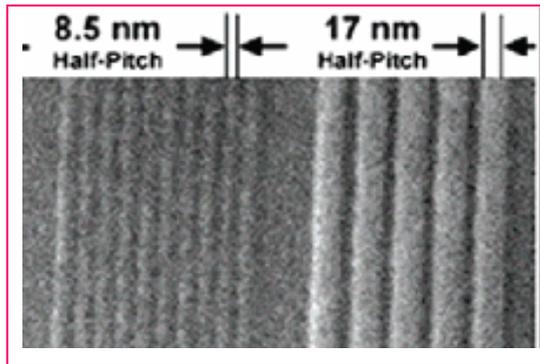
I.1. Нанокристаллы и наночастицы

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»

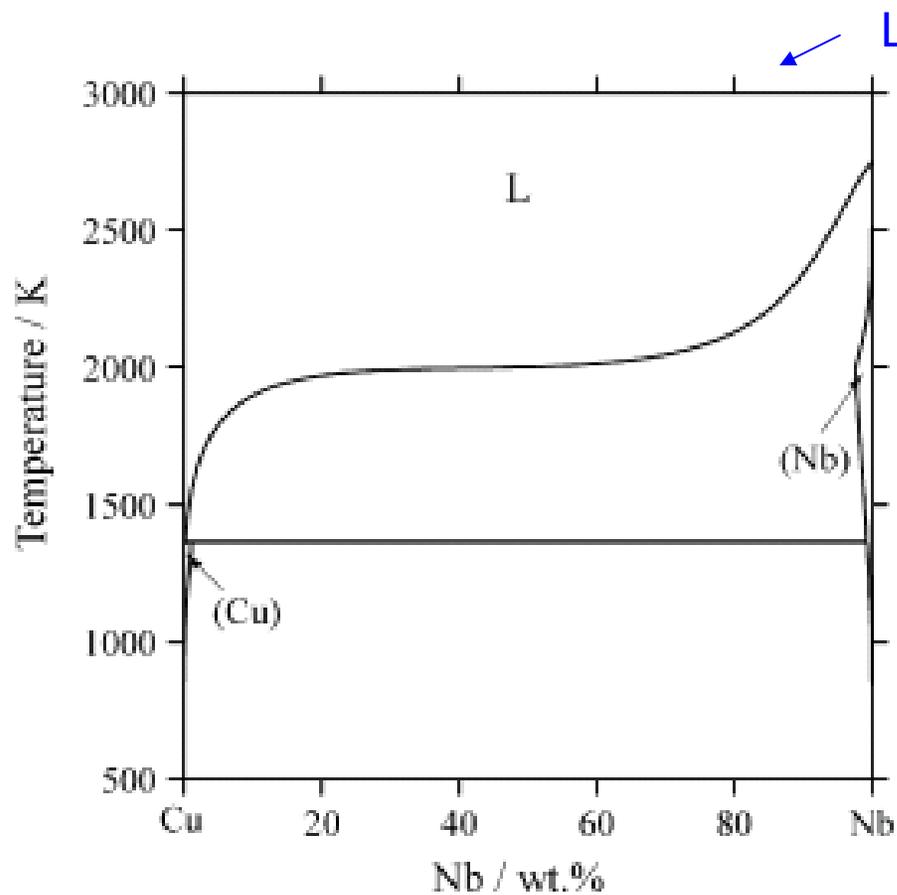
Цеолиты и слоистые алюмосиликаты
Аморфные оксигидросиды
Неорганические и гибридные молекулярные кристаллы

Для технологической
СОВМЕСТИМОСТИ важны:

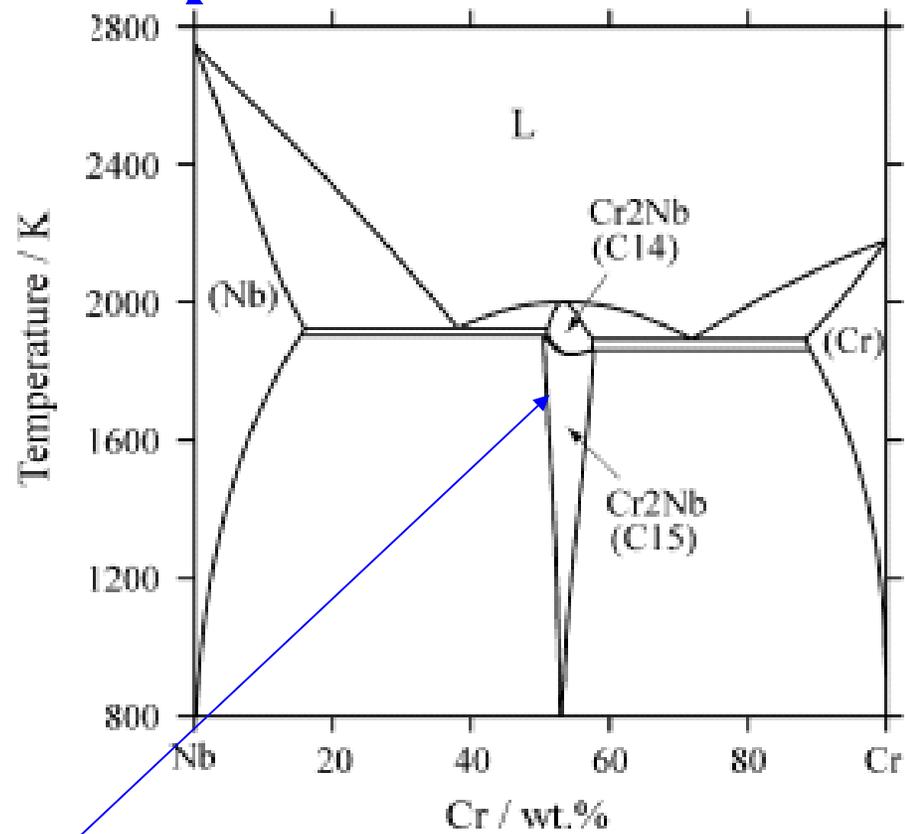
- термическая стабильность
- химическая инертность в технологической среде
- температурная зависимость физических свойств
- отсутствие взаимодействий с веществами других элементов

* Подложки ** Контакты *** Маски и матрицы

Термодинамическое прогнозирование реакций в твердой фазе



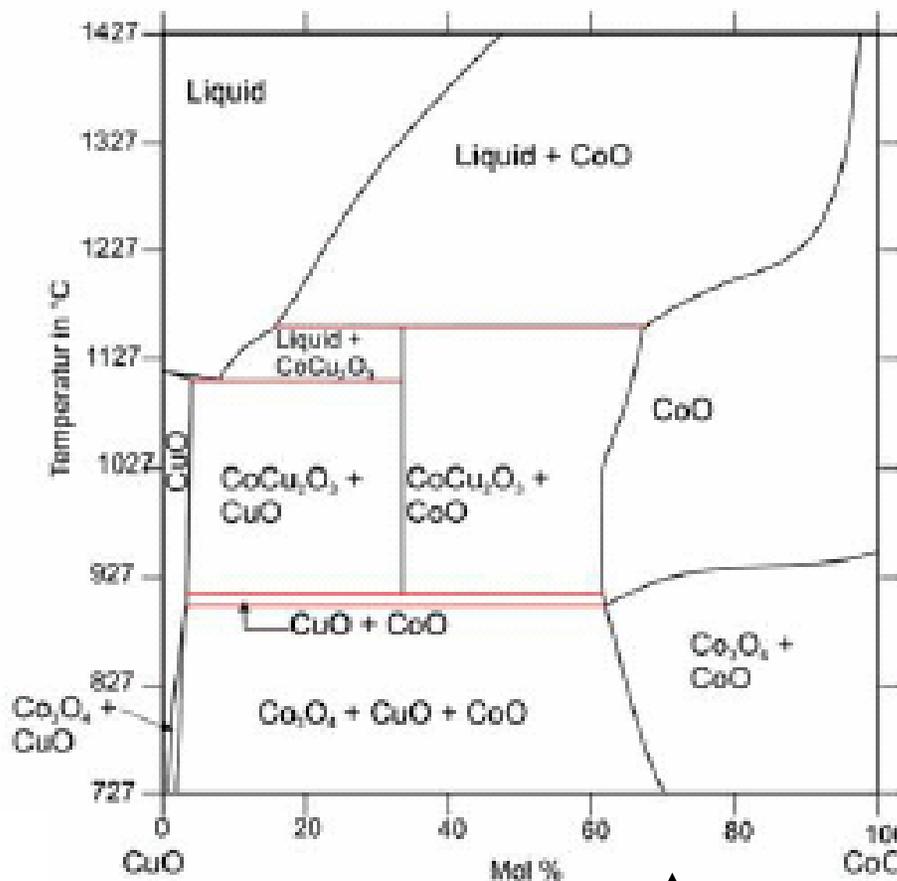
Cu-Nb



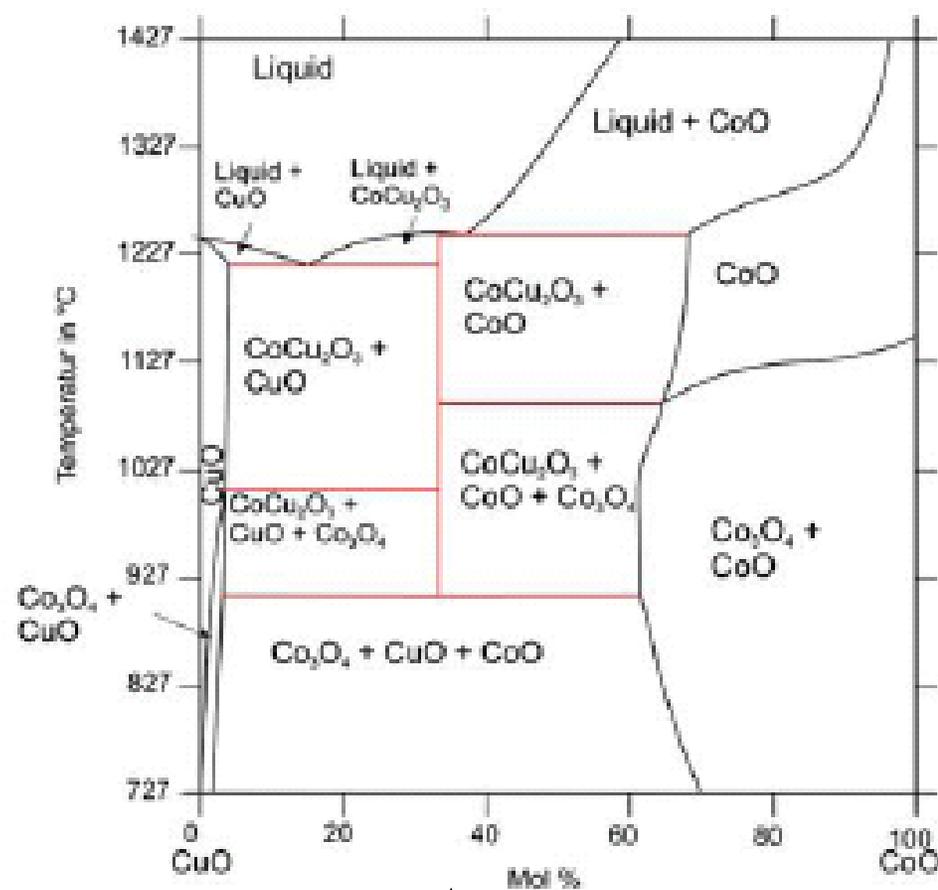
Cr-Nb

Термодинамическое прогнозирование реакций в твердой фазе

Состав – температура, $\text{CuO} + \text{CoO} + \text{O}_2$

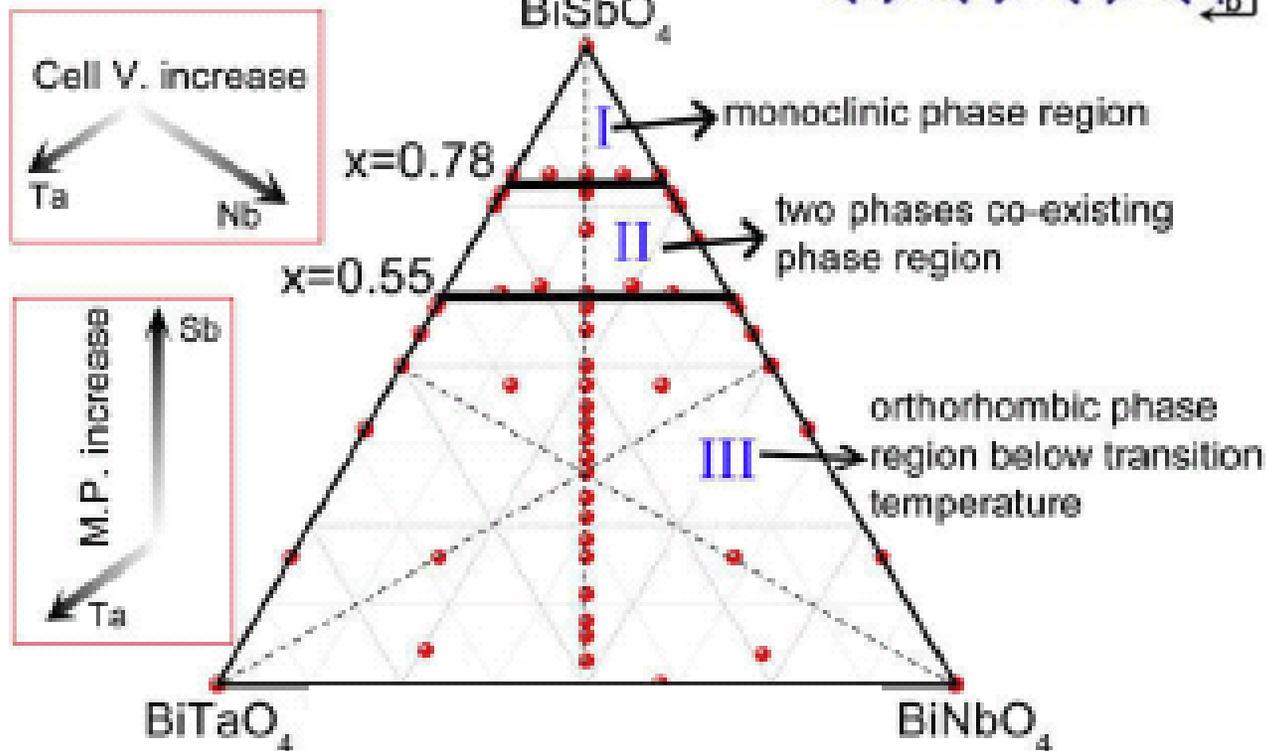
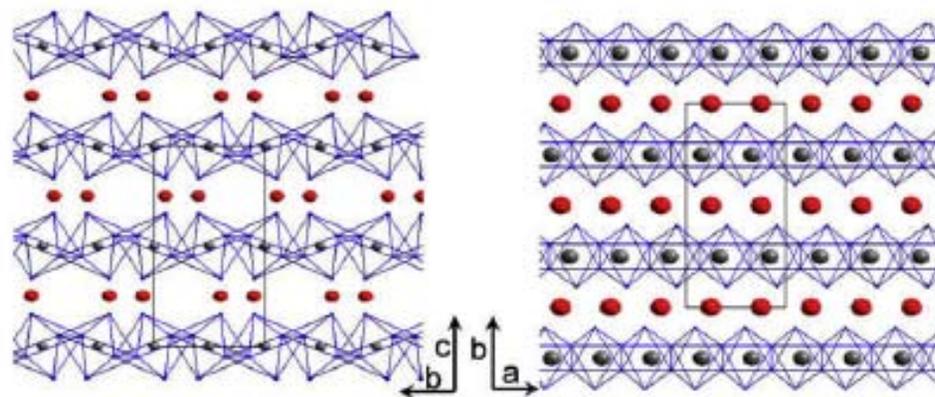
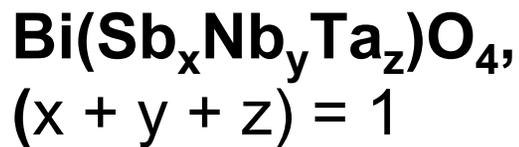


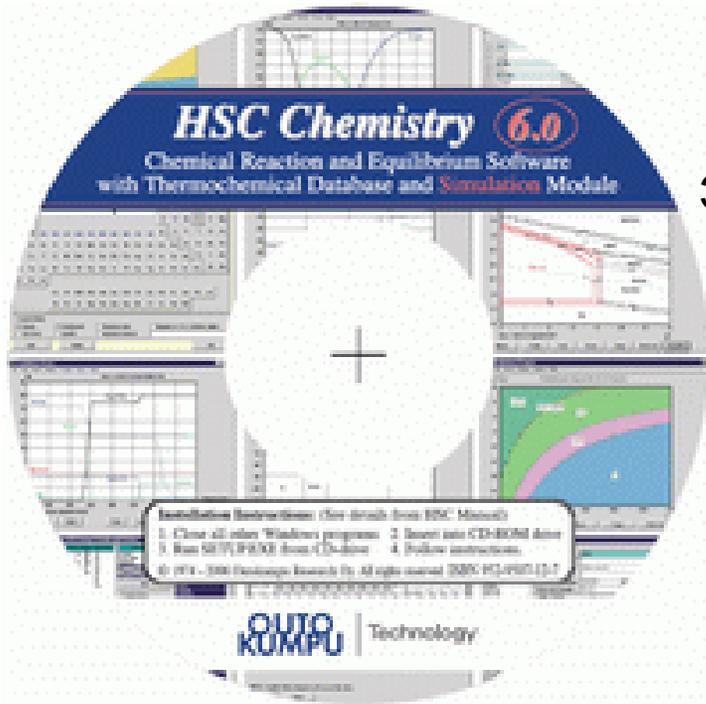
Давление кислорода: 1 бар



80 бар

Термодинамическое прогнозирование реакций в твердой фазе

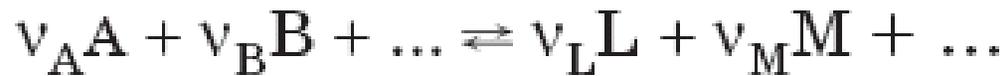




$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

↑
Энергия Гиббса

↑
Химический потенциал



↑ ↑ ↑
реагенты

↑ ↑ ↑
продукты

Стехиометрические коэффициенты

$$\xi = N_i / v_i$$

«Химическая переменная» - масса вещества в грамм-эквивалентах

↓
Данные о стандартных свободных энергиях

Стандартное состояние:
298 K, 1 атм

→
Построение фазовых диаграмм

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = 0$$

Условие равновесия

Кинетика химических реакций

$$\text{Скорость} = \text{const} \cdot \exp(-E_A/kT) \quad (\text{С.Аррениус})$$

↑
Может включать
концентрации реагентов

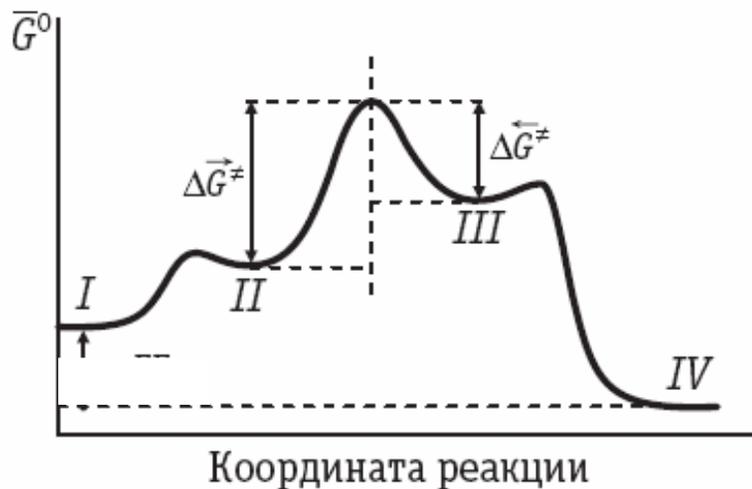
↑
энергия активации

Наблюдаемая энергия активации относится к медленной стадии реакции!!!

Факторы, влияющие на const и E_A для любых элементарных стадий:

Реакционная среда

Размеры и молекулярно-орбитальное строение реагентов и продуктов



I – реагент «в объеме»

II – реагент в реакционной зоне

III – продукт в реакционной зоне

IV – продукт «в объеме»

Классификация технологических схем

Top-down
Bottom-up

Формирование элементов → иммобилизация

Формирование наноструктур на подложке:

Локальное формирование элементов

Формирование ансамблей элементов

«Сухие» - процессы в газовой фазе, топохимические реакции

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

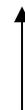
Комбинированные

Контролируемость (управляемость)



Варьируемые параметры
технологического режима

Возможность мониторинга



Совместимость с методами
метрологического контроля

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

Применимость *in situ*

Спектральные методы для исследования процессов на разных характерных временах, определения **состава** и **структуры**

Акустическая спектроскопия

ЯМР

ЭПР

Диэлектрическая спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная

ИК, Раман

УФ-видимая

Мёссбауэр

Дифракционные методы

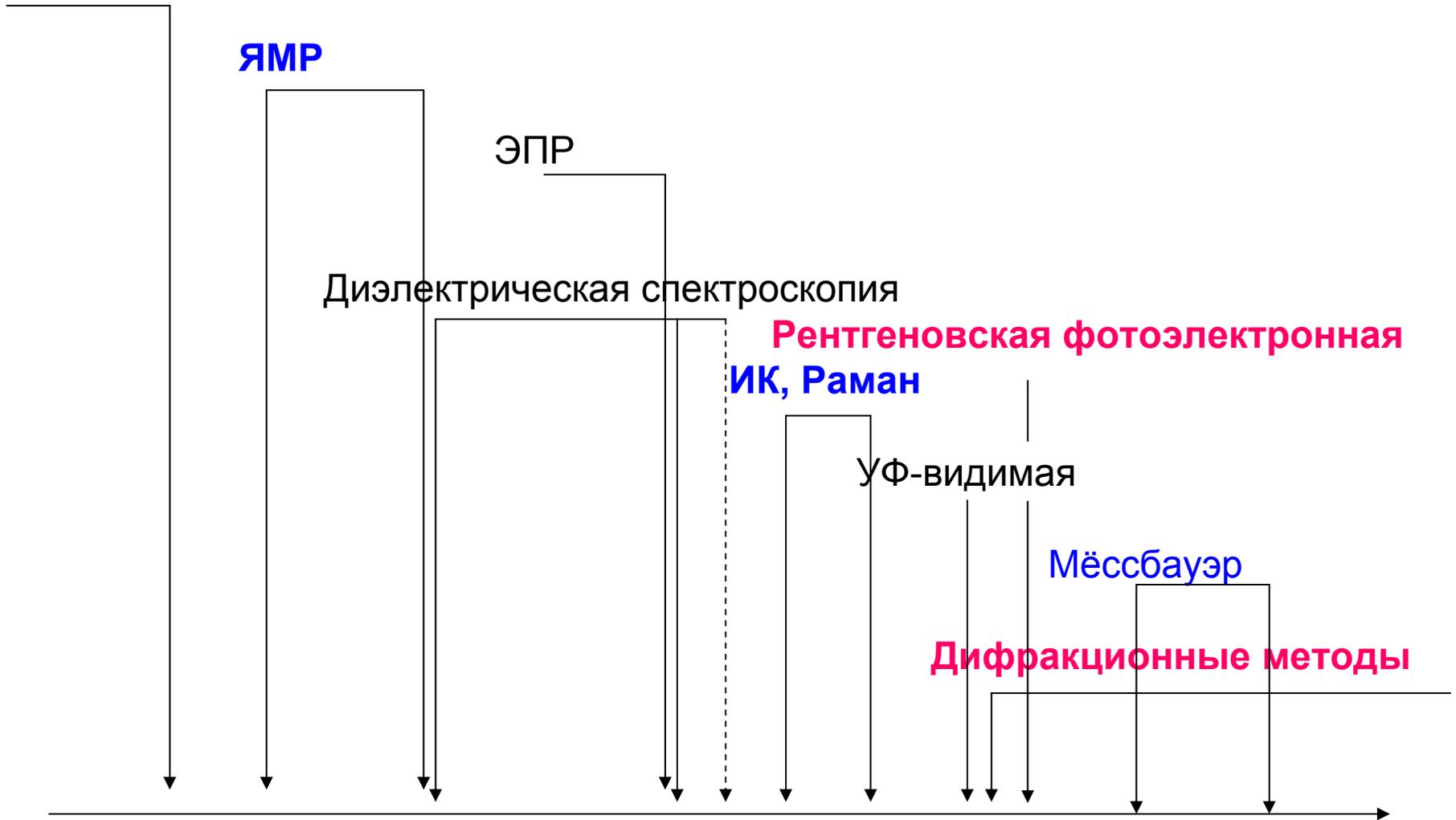
10^6

10^9

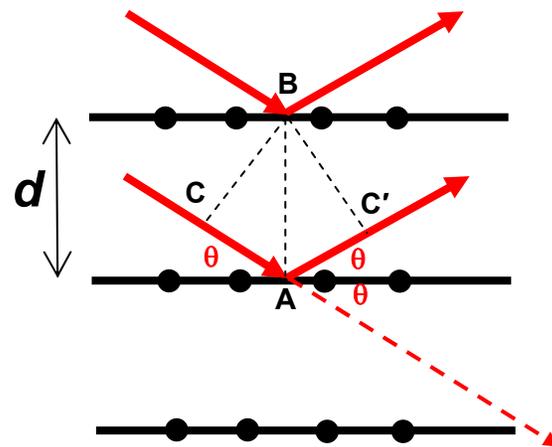
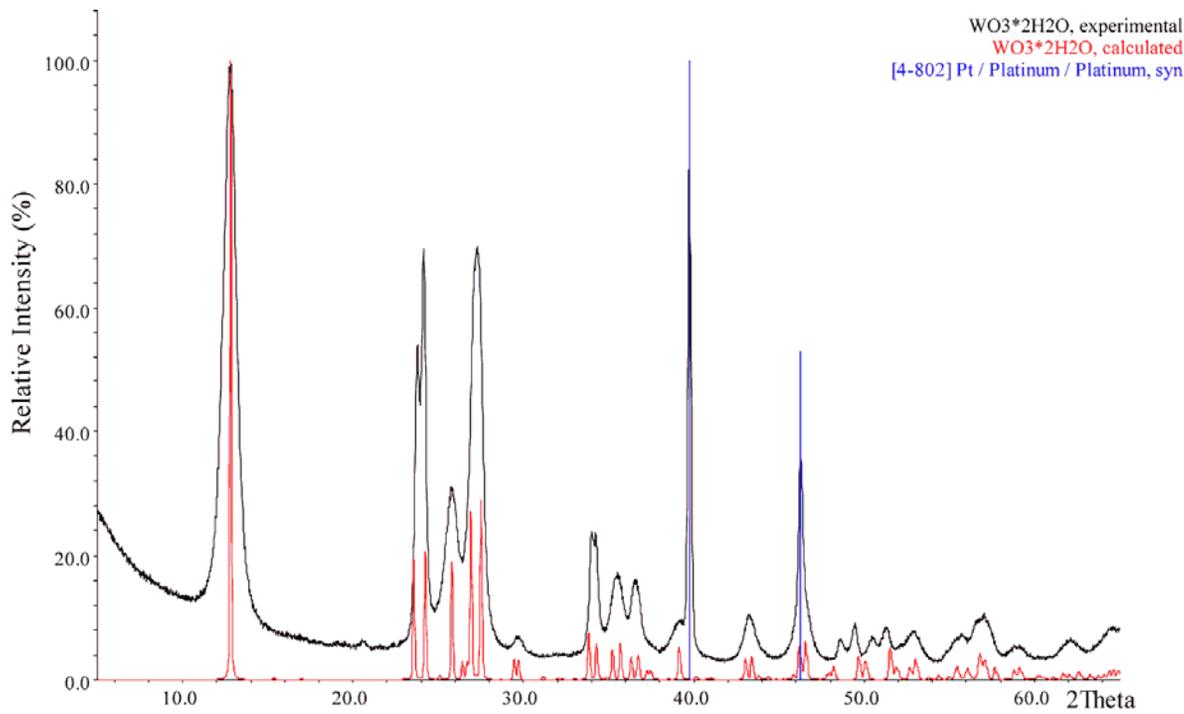
10^{12}

10^{15}

Частота, Гц



Методы структурной характеристики. Рентгеновская дифракция (XRD)



Уравнение Брэгга-Вульфа

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda$$

0.1-0.2 нм

2θ ←————→ d

Приборное уширение + несовершенство кристаллов +
 + малый размер областей когерентного рассеяния (L)
 (крайний случай – гало для рентгеноаморфных веществ)

Формула Шерера: полуширина (рад) $\approx 0.94 \lambda / [L \cdot \cos \theta]$

Нелокальный метод

←———— Электронная дифракция (LEED, RHEED)

Плохо определяются легкие элементы

←———— Нейтронная дифракция (ND)

Идентификация (рентгенофазовый анализ)

The International Centre for Diffraction Data (ICDD, <http://www.icdd.com/>):

Неорганические вещества: JCPDS PDF2 – порошки; ICSD - монокристаллы

44-258

SbSBr	d,θ	Int.	hkl	d,θ	Int.	hkl
	6.296	26	110	1.9829	22	002
	4.876	3	020	1.8970	5	150,420
Antimony Bromide Sulfide	4.195	27	120	1.8902	2	112
	4.119	9	200	1.8540	13	241,331
	3.794	16	210	1.8272	<1	401
Rad. CuKα ₁ λ 1.54056 Filter Mono. d-sp Diff.						
Cut off 14.7 Int. Diffractometer I/I _{cor.} 3.02	3.673	6	011	1.7955	12	411
Ref. Antipov, E., Putilin, S., Shpanchenko, R., Moscow State University, Moscow, Russia. ICDD Grant-in-Aid. (1993)	3.354	4	111	1.7616	5	250
	3.145	9	220	1.7115	<1	151
Sys. Orthorhombic S.G. Pnam(62)	3.023	1	130	1.6774	1	222
a 8.2370(5) b 9.7491(6) c 3.9646(3) A 0.8449 C 0.4067	2.8818	100	121	1.6562	3	431
α β γ Z 4 mp 330d						
Ref. Ibid	2.8550	15	201	1.6246	2	060,510
	2.7413	12	211	1.5935	3	160,431
D _x 4.876 D _m SS/FOM F ₃₀ =158(.005,36)	2.6430	16	310	1.5860	4	312
Color Orange	2.5507	3	230	1.5730	1	440
Pattern taken at 26 C. The sample was provided by Shevelkov, A., Dikarev, E., Moscow State University, Moscow, Russia. CAS#: 14794-85-5. Prepared by heating of stoichiometric mixture of Sb, S and SbBr ₃ in sealed silica tube at 360 C for 10 hours followed by annealing at 310 C for 6 days. SbSBr melts with decomposition. Single crystal cell: a=8.212, b=9.720, c=3.963, S.G.=Pnam, Z=4, [Inushima, T., Uchinokura, K., <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 24 600 (1985)]. Silicon used as external standard. PSC: oP12.	2.5136	16	031	1.5656	<1	232
	2.4641	4	221	1.5380	3	042
	2.4369	7	040	1.5266	3	322
	2.4037	12	131	1.5116	1	142,260
	2.3919	9	320	1.4762	<1	351
	2.3366	2	140	1.4692	2	530
	2.1992	3	311	1.4408	2	242,332
	2.0972	8	330	1.4124	<1	261
	2.0594	1	400	1.3986	<1	360
	2.0477	1	321	1.3779	1	531
	2.0131	5	141	1.3713	2	152

See follwing card.

При наличии текстуры соотношение интенсивностей – другое!

Методы структурной характеристики. Микроскопия

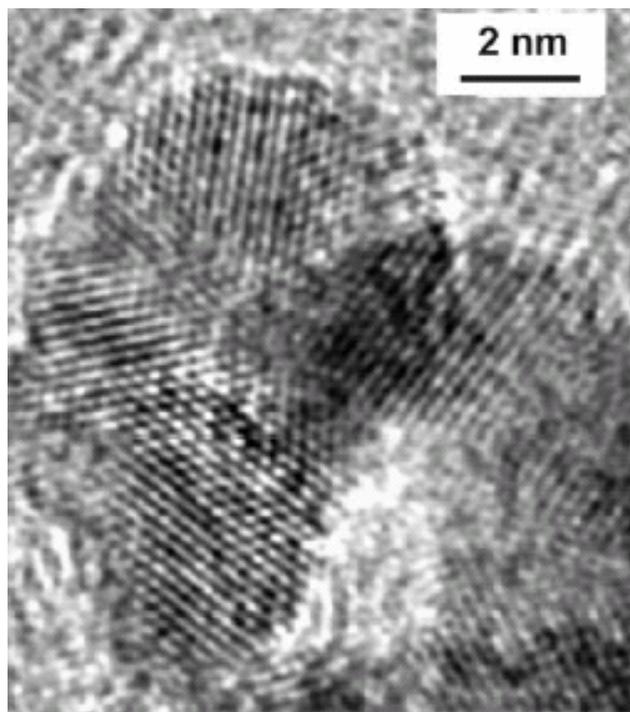
Просвечивающая электронная микроскопия

(Transmission electron microscopy - TEM; High Resolution ... - HRTEM)

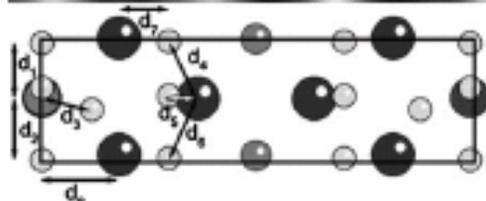
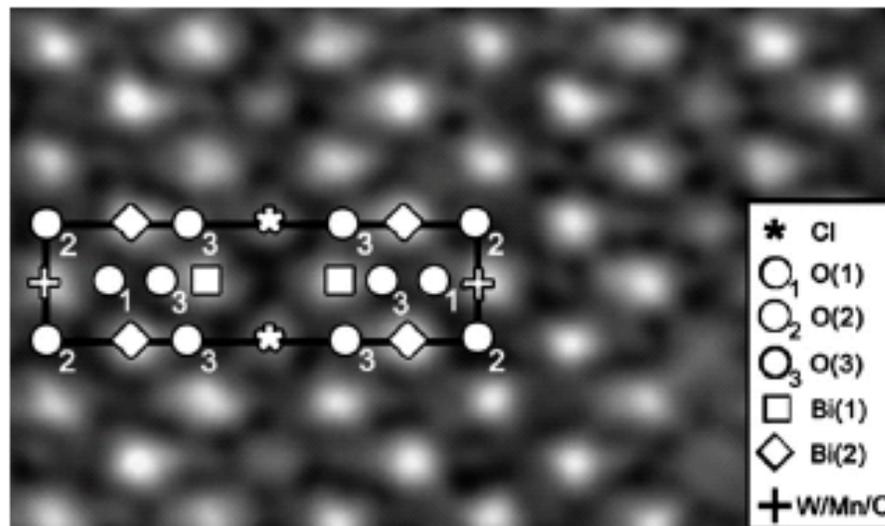
~50pm

Толщина < 100 нм
Вакуум

Возможно плавление и разрушение образца

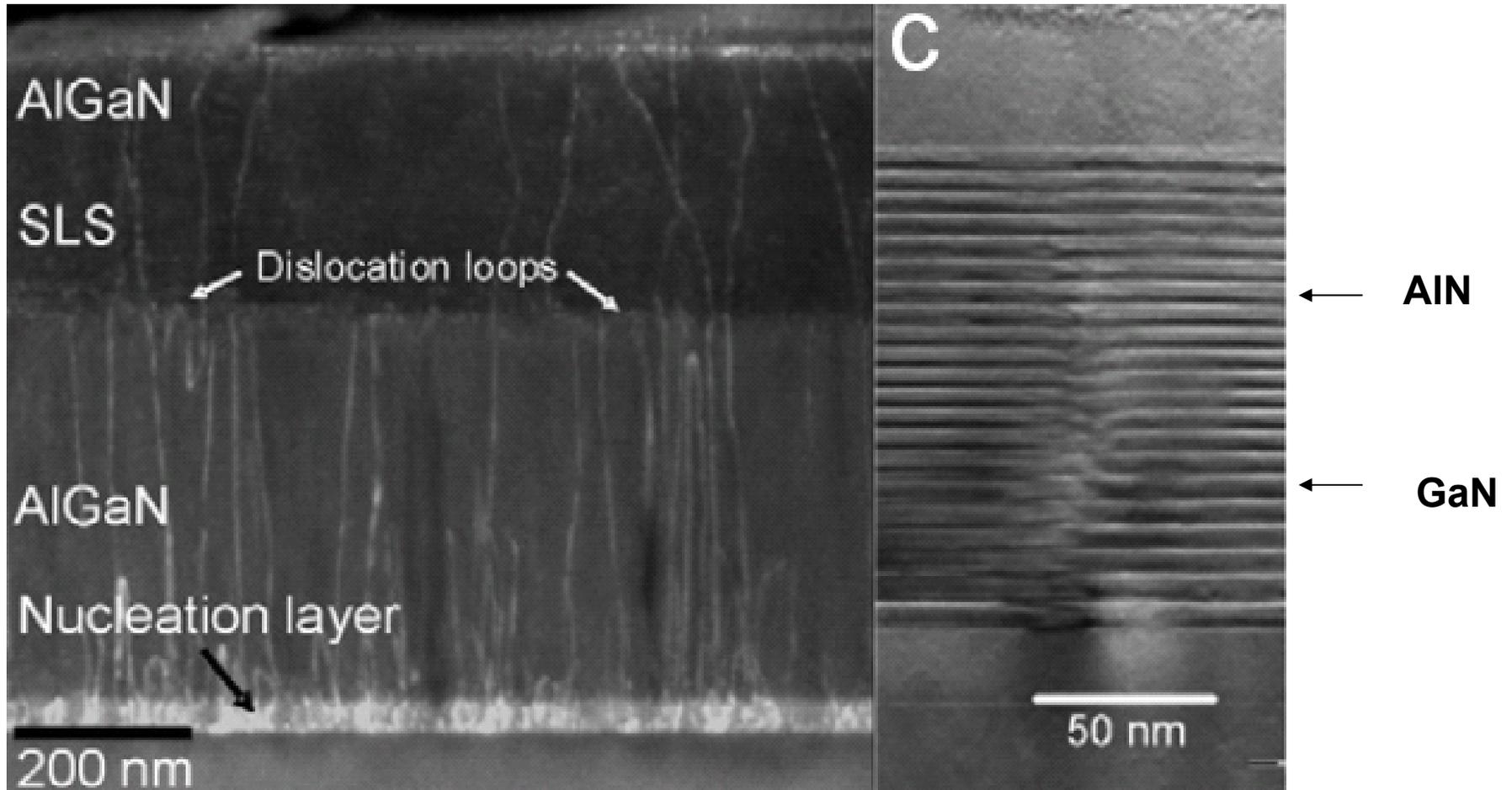


Наночастицы PtRu



TEM на поперечных сколах (cross-sectional)

Возможно изменение морфологии при сколе



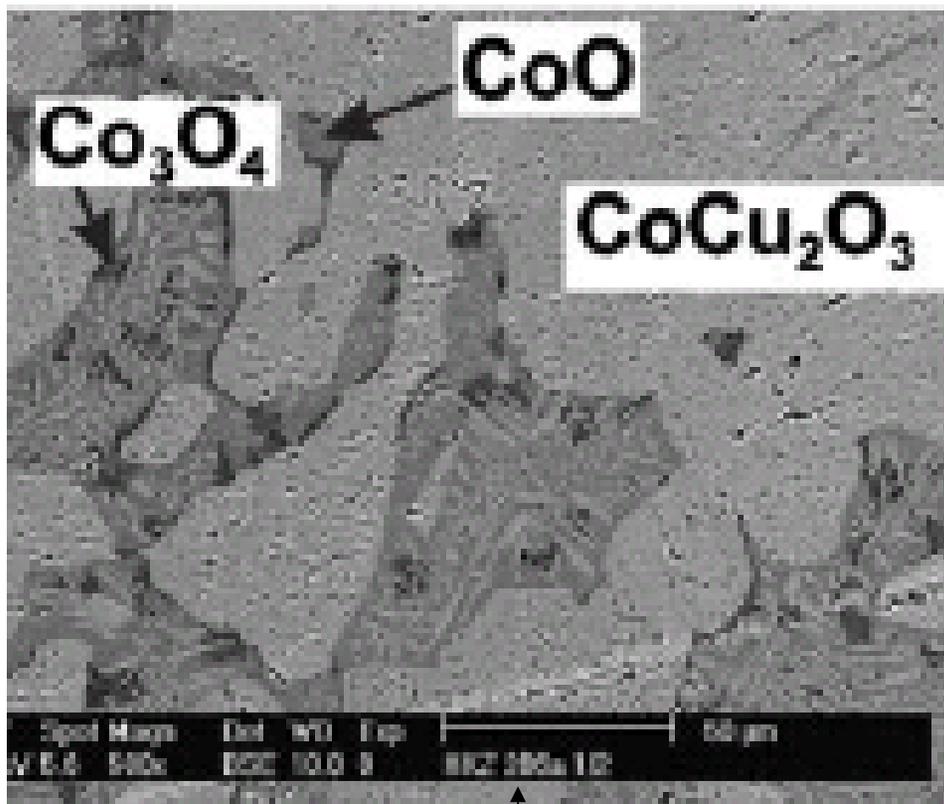
Методы характеристики. Микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия [растровая]

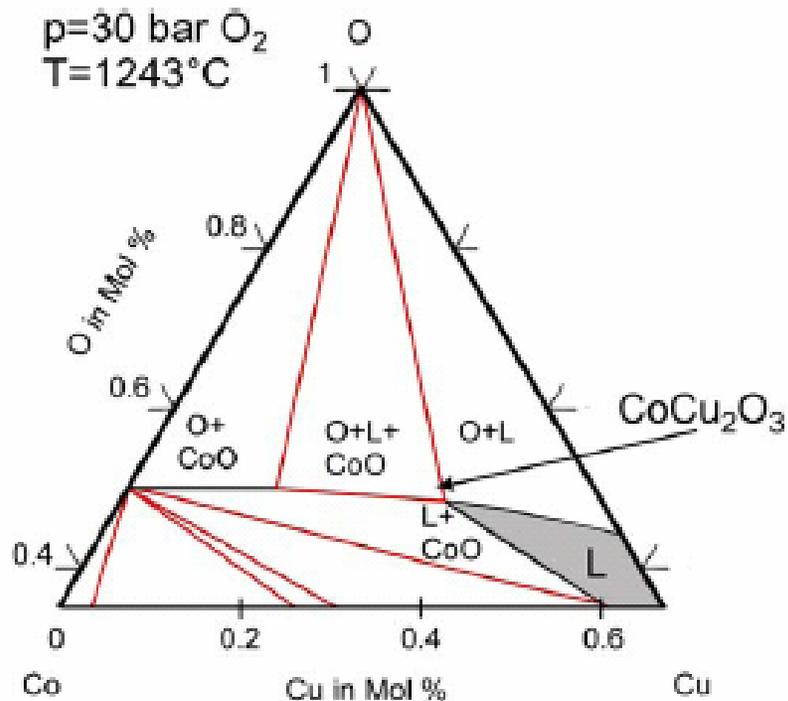
(Scanning electron microscopy - SEM) + микроанализ, локальность μm

Не более 1-2 нм

Вакуум



50 μm



J. Solid State Chem. 182 (2009) 2036

Методы структурной характеристики. Микроскопия

Зондовая микроскопия

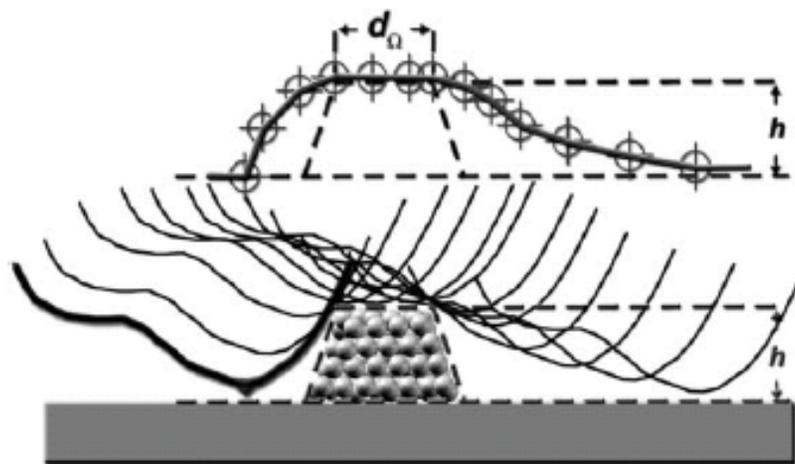
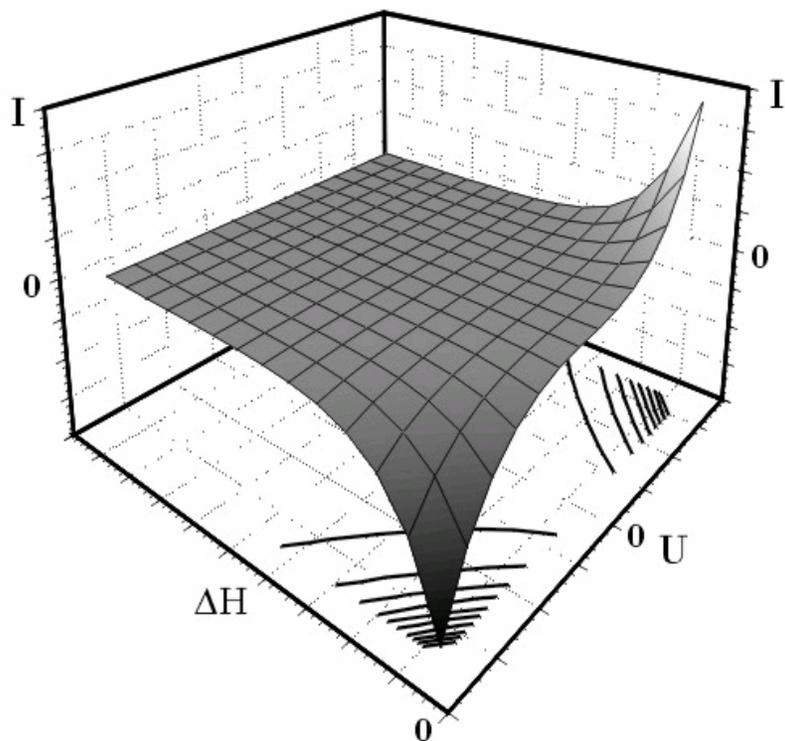
Scanning tunneling microscopy – STM

Atomic force microscopy - AFM

~ работа выхода электрона

При низких $U_{\text{тун}}$,
низких температурах,
в вакууме

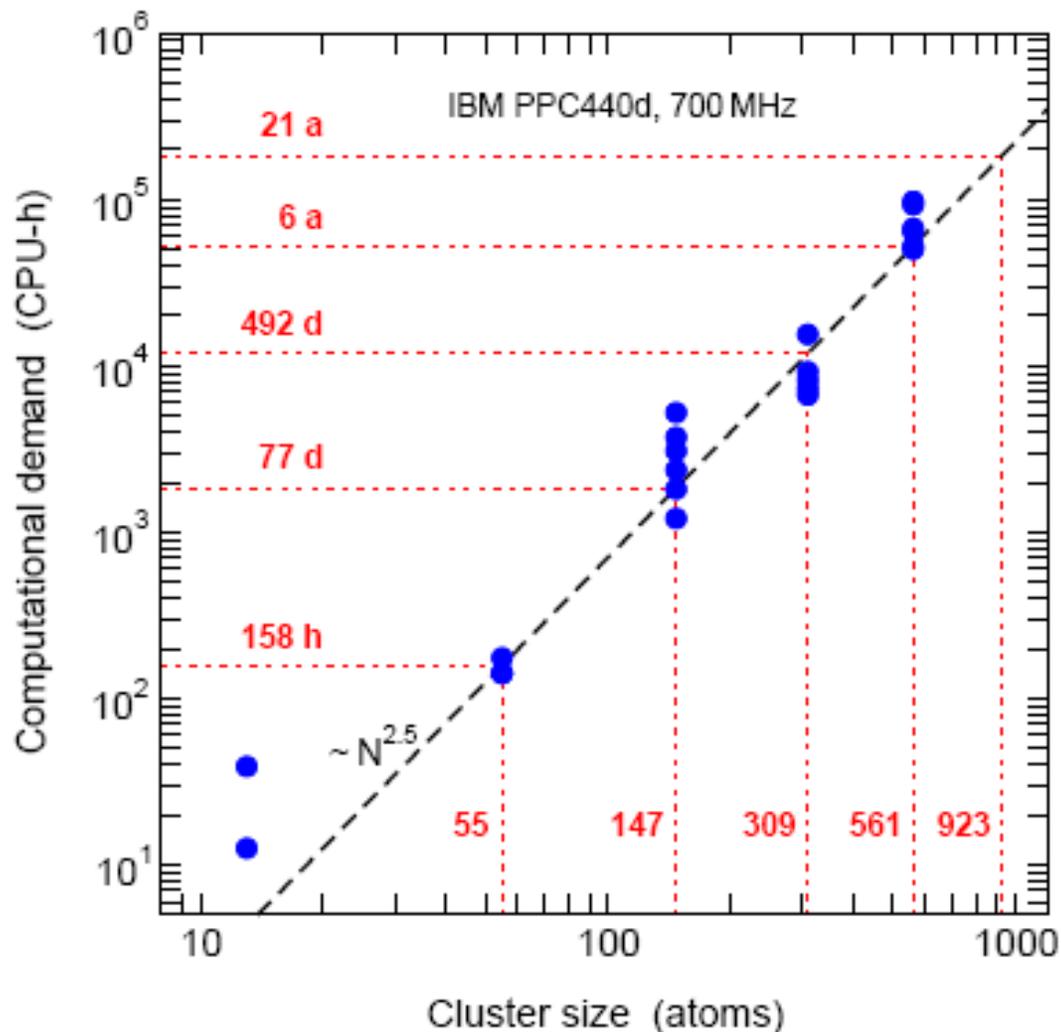
$$I_{\text{тун}} = \text{const} \cdot U_{\text{тун}} \cdot e^{-\text{const}' \sqrt{V_{\text{тун}}} H_{\text{тун}}}$$



Искажения, связанные с несовершенством
формы и конечным размером острия

*Может использоваться в любой среде
без разрушения образца*

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



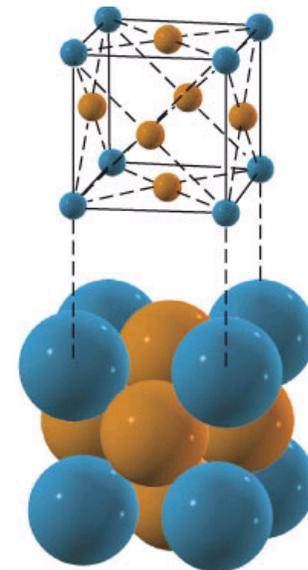
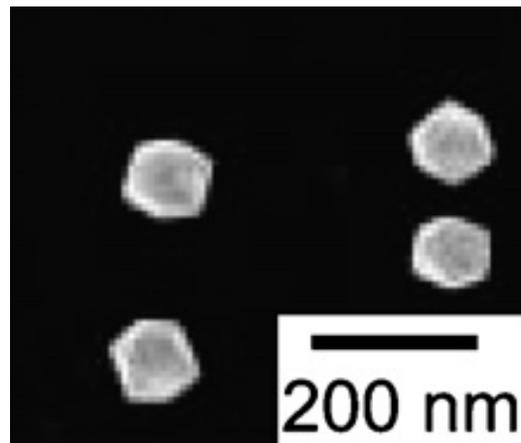
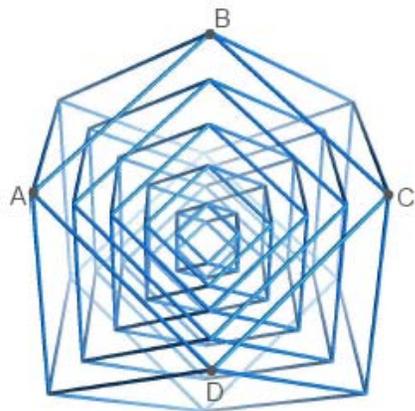
Проблемы:

- масштабирование
- учет среды
- учет взаимодействия с подложкой

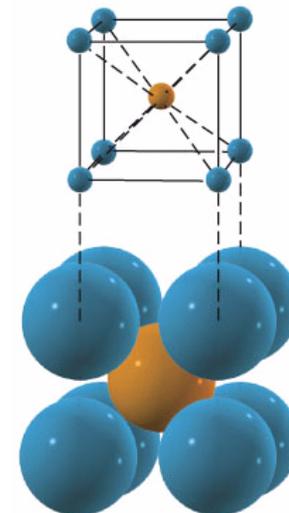
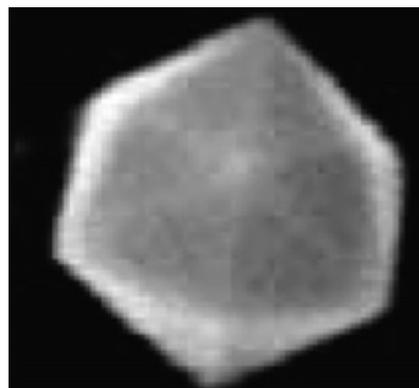
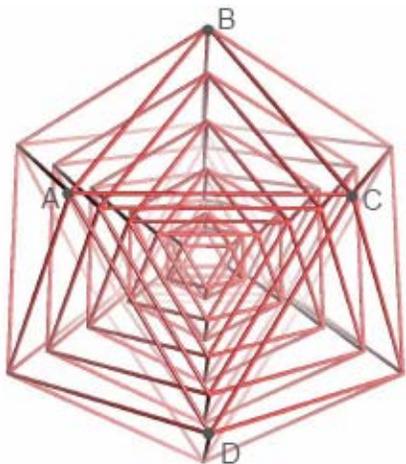
NIC Series, V. 39, pp. 161-168, 2008

Размерно-зависимые свойства малых частиц.

1. Геометрия (равновесная форма частицы)



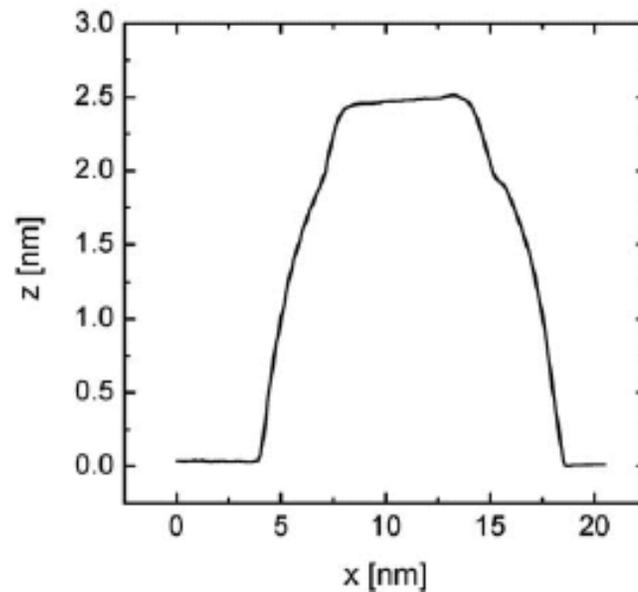
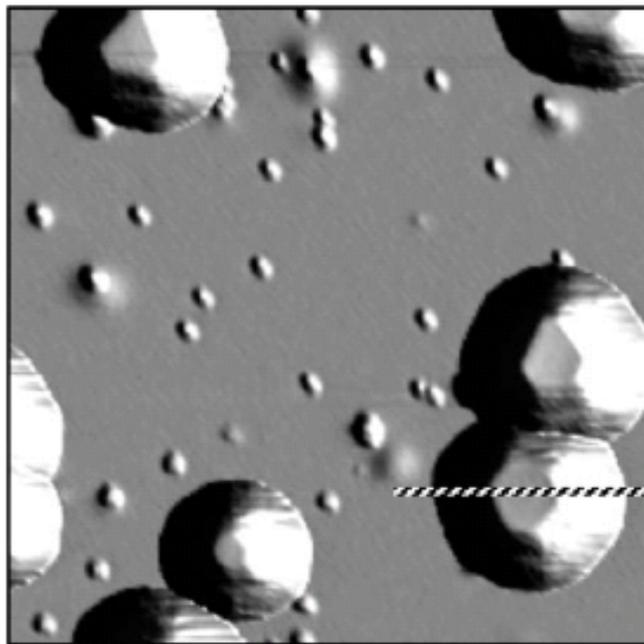
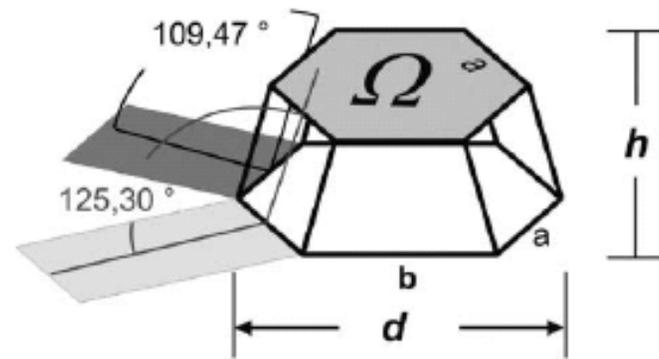
Кубооктаэдр – кубическая **гранецентрированная** решетка (**fcc**)



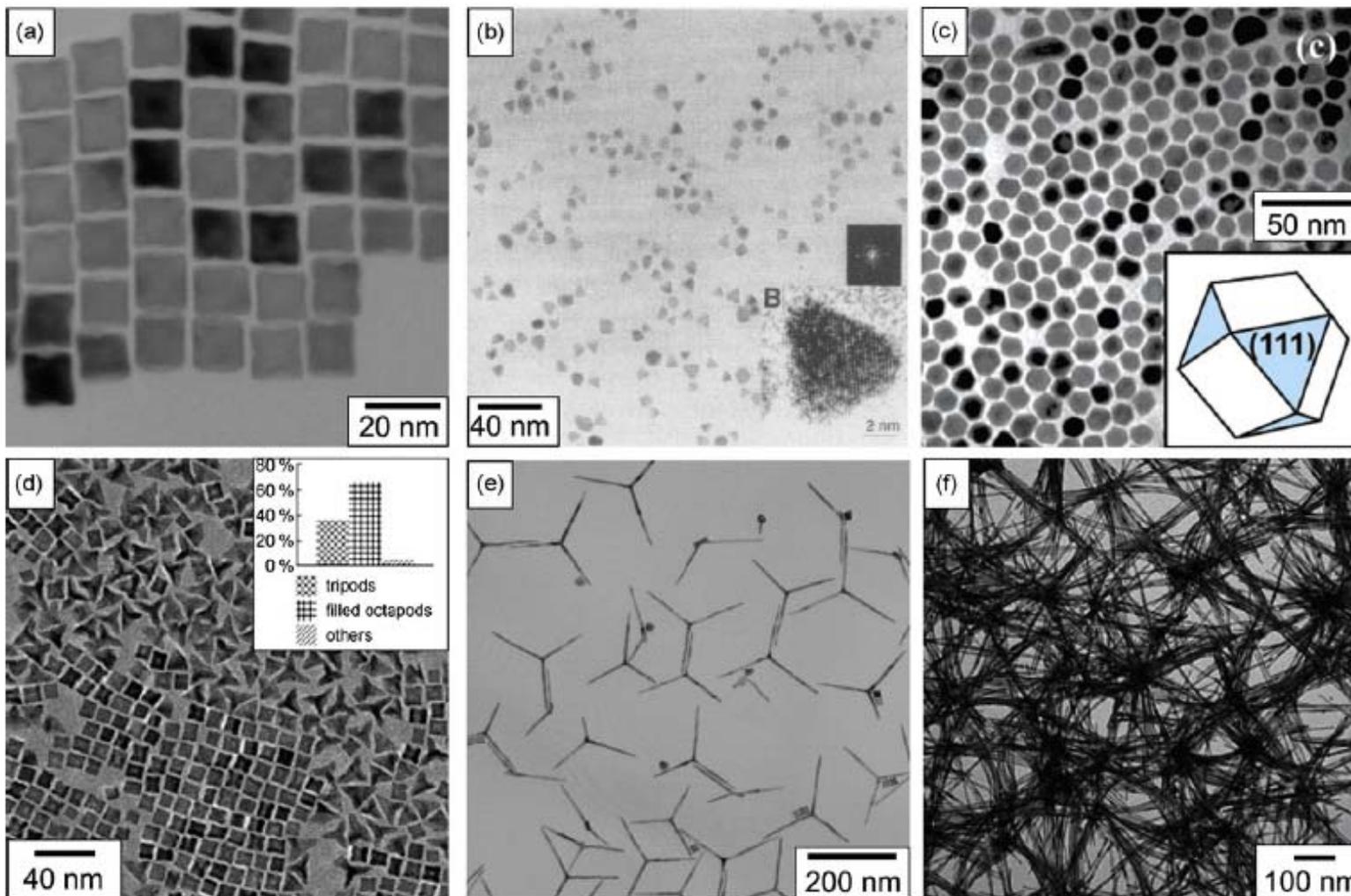
Икосаэдр – кубическая **объемноцентрированная** решетка (**bcc**)

**Фасетирование –
– экспериментальные наблюдения**

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



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



Размерно-зависимые свойства малых частиц и тонких слоев. Геометрия (координация атомов)



Coordination



bcc



fcc



icosahedral
(center)



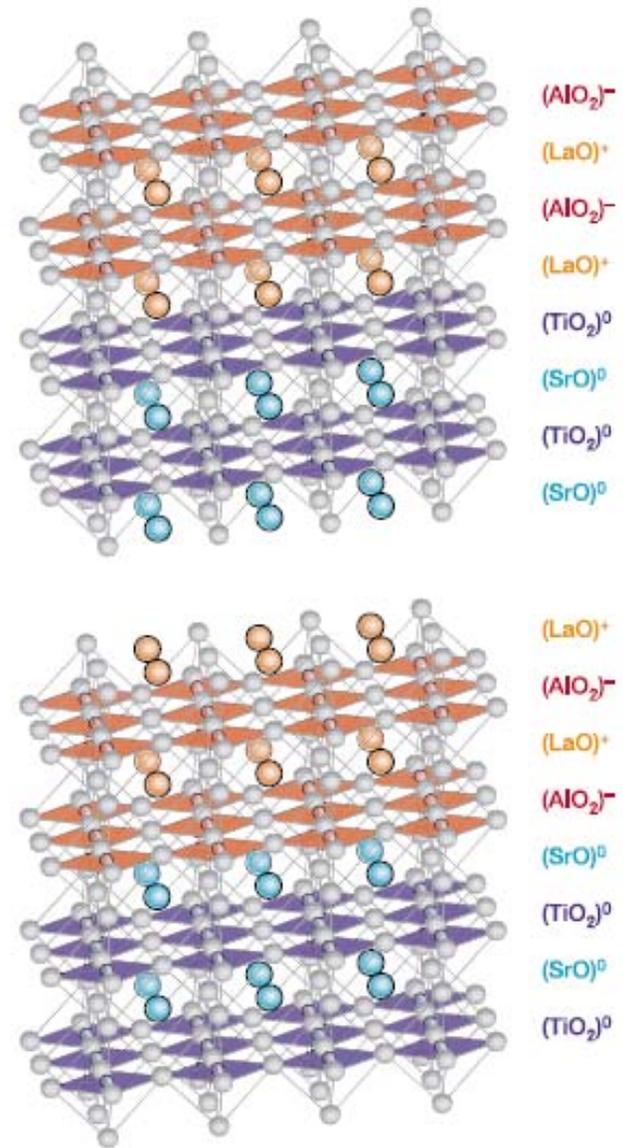
icosahedral
(spine)



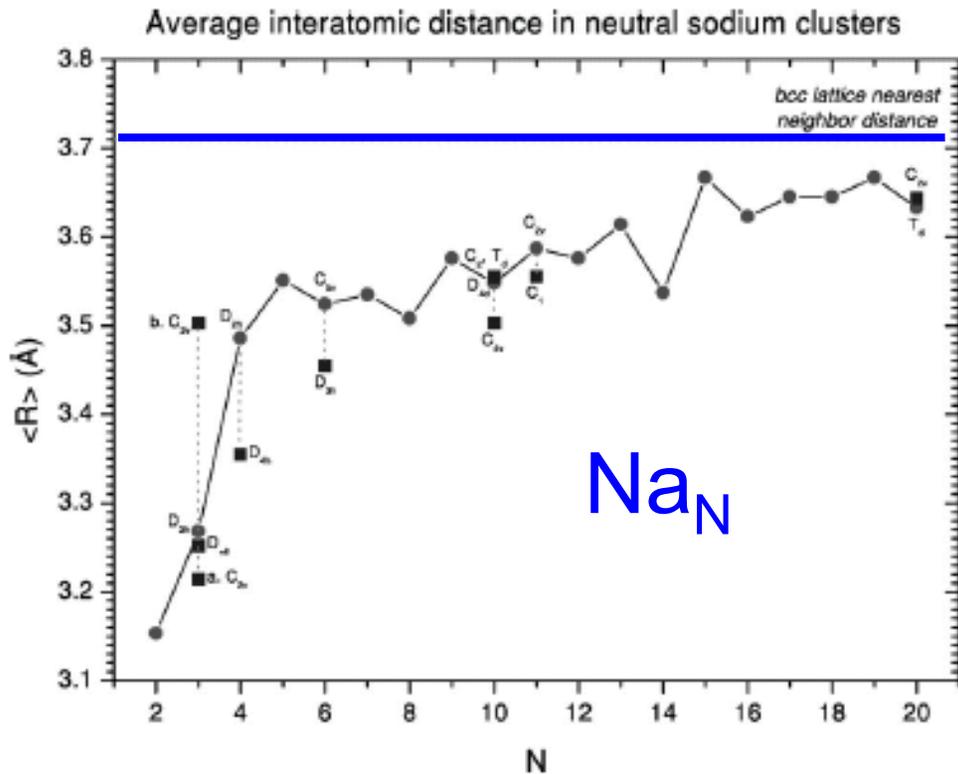
hcp



other



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



Квантовохимическое моделирование

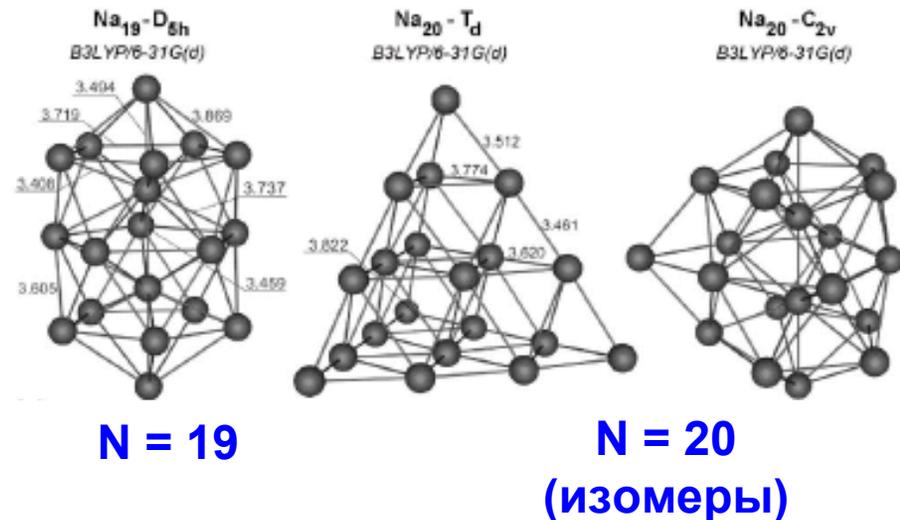


FIG. 3. Averaged bonding distance as a function of cluster size for optimized geometries of neutral sodium clusters. For some cluster numbers more than one isomer has been considered. In these cases, labels indicate the point symmetry group of the corresponding isomers. Geometries of the optimized clusters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

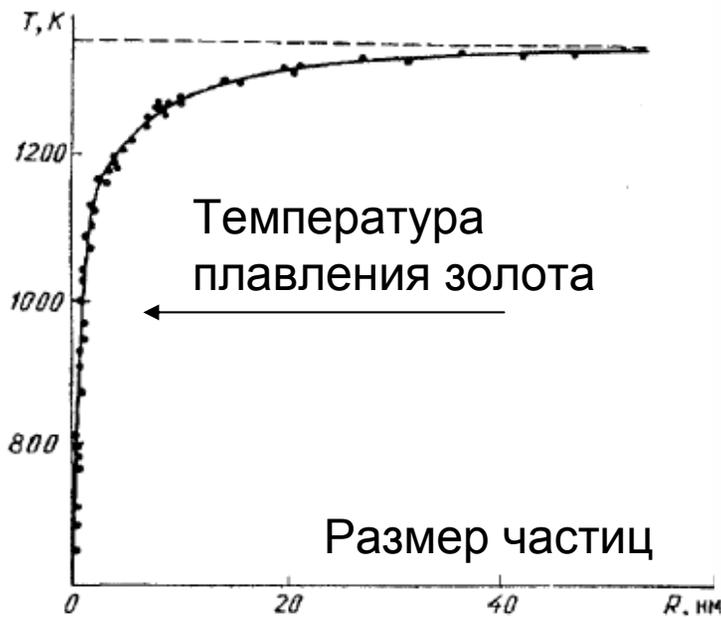
Phys Rev B 65 (2002) 053203

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

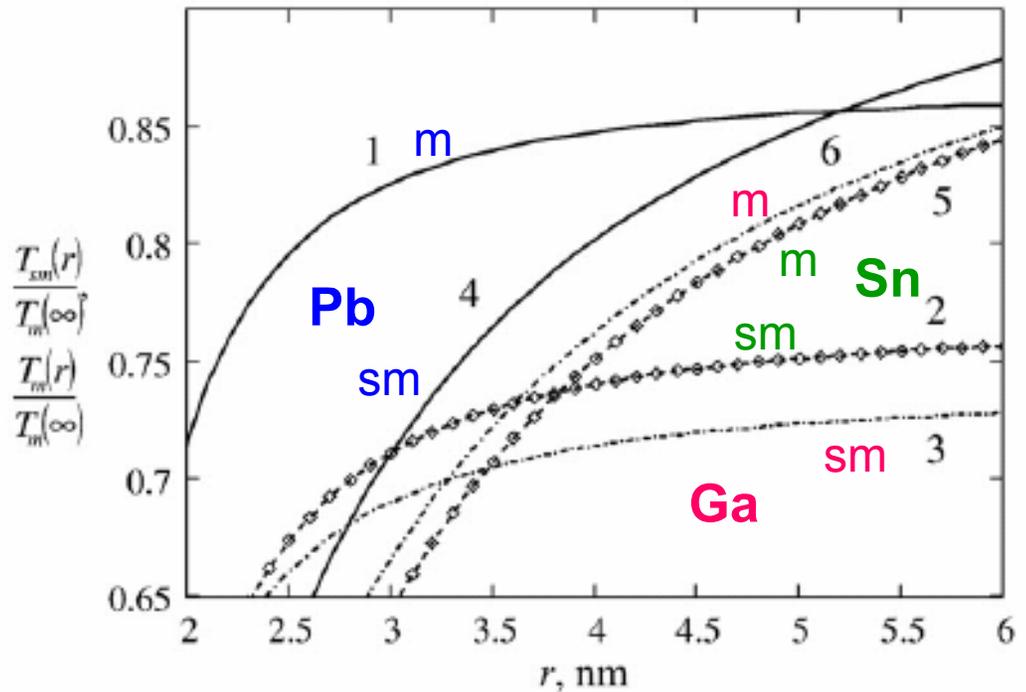
Размерно-зависимые свойства малых частиц. «Дополнительная» свободная энергия

$$A_{\text{равн}} = 4\pi r^2 \sigma \leftarrow \begin{array}{l} \text{Поверхностное} \\ \text{натяжение} \\ (\sim \text{сотни мН/м}) \end{array}$$

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



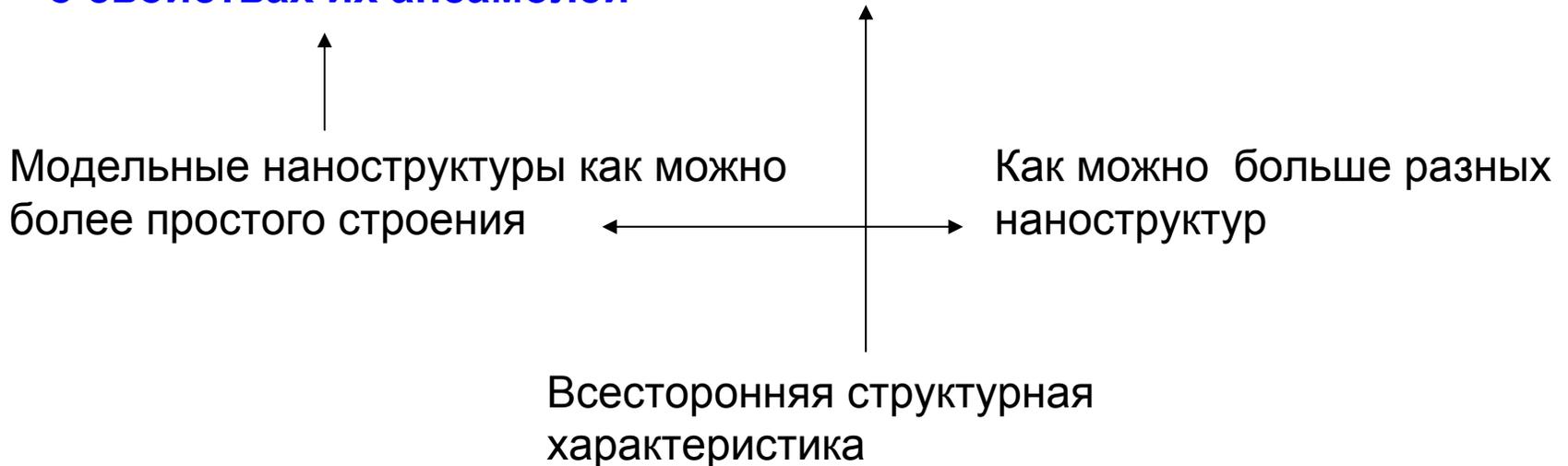
Плавление (m) и приповерхностное плавление (sm)



Mater. Lett. 63(2009)1525

Проблема эксперимента

Определение свойств единичных элементов наноструктур по данным о свойствах их ансамблей



Аккумуляция непрямо́й информации для стабильных систем:

- свойства охарактеризованных наноматериалов сложного строения
- свойства кластерных соединений = наночастиц, свойства которых существенно зависят от «наружного» стабилизатора

PS: «супрамолекулярная химия» - готовые наночастицы

