

The background of the cover is a grayscale micrograph showing biological cells. A prominent cell in the center-left contains a dark, thread-like structure. To its right, another cell contains a smaller, oval-shaped structure. Overlaid on the right side of the image is a geometric pattern of overlapping polygons in shades of gray, yellow, and red. The red polygon is at the top right, and the yellow polygons are below it. The text is positioned in the lower right area of the cover.

СКОПЈЕ 2019

# НАНОМАТЕРИЈАЛИ

Проф. д-р АЛЕКСАНДАР ДИМИТРОВ

**Издавач:**

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје  
Бул. Гоце Делчев бр. 9, 1000 Скопје  
www.ukim@ukim.edu.mk

**Уредник за издавачка дејност на УКИМ:**

проф. д-р Никола Јанкуловски, ректор

**Уредник на публикацијата:**

проф. д-р Александар Димитров  
Технолошко-металуршки факултет, Скопје

**Рецензенти**

- 1.Проф. д-р Перица Пауновиќ
- 2.Проф. д-р Анита Грозданов

**Техничка обработка**

Проф. д-р Александар Димитров

**Лектура на македонски јазик:**

Ивана Коцевска

CIP - Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

620.2-022.532(075.8)

620.3(075.8)

ДИМИТРОВ, Александар

Наноматеријали / Александар Димитров. - Скопје : Универзитет "Св.

Кирил и Методиј" - Скопје, 2019

Начин на пристапување (URL):

[http://www.ukim.edu.mk/mk\\_content.php?meni=53&glavno=41](http://www.ukim.edu.mk/mk_content.php?meni=53&glavno=41). - Текст во PDF формат, содржи 293 стр., илустр. - Наслов преземен од екранот. - Опис на изворот на ден 13.12.2019. - Библиографија кон главите

ISBN 978-9989-43-434-1

а) Наноматеријали -- Високошколски учебници б) Нанотехнологија -- Високошколски учебници  
COBISS.MK-ID 111854858

Овој учебник го посветувам на мојот син Филип ДИМИТРОВСКИ

# Поглавје 1

<b>1.</b>	<b>Наноматеријали</b>		<b>1</b>
	1.1.	Што се наноматеријалите?	2
	1.2.	1.2. Каде се употребуваат наноматеријалите?	2
	1.3.	Развитокот на наноматеријалите	3
	1.4.	Класификација на наноматеријалите	4
	1.5.	Зошто се важни наноматеријалите?	5
	1.6.	Примери на наноматеријали	6
	1.7.	Наноматеријали– синтеза и постапки	7
	1.7.1.	Механичко дробење (мелење)	7
	1.7.2.	Мокра хемиска синтеза на наноматеријалите	9
	1.7.3.	Сол-гел постапка	9
	1.7.4.	Синтеза на наноматеријали од гасна фаза	11
	1.7.5.	Печка	12
	1.7.6.	Пламенски потпомогната ултразвучна спреј пиролиза	13
	1.7.7.	Постапка на гасна кондензација	14
	1.2.8.	Хемиско кондензирање од гасна фаза (CVC)	16
	1.7.9.	Постапка на плазма распрашување	18
		<i>Постапка на микробранова плазма</i>	18
	1.7.10.	Преципитација на честички со помош на CVD	19
	1.7.11.	Ласерска аблација	20
	1.8.	Својства на наноматеријалите	20
	1.8.1.	Точки на топење и константи на решетката	21
	1.8.2.	Оптички својства	26
	1.8.3.	Електрични својства	27
	1.8.4.	Механички својства	28
	1.8.5.	Магнетни својства	29
	1.9	Примена на наноматеријалите	30
	1.9.1.	Горивни ќелии	30
	1.9.2.	Јаглеродни наноцевки - Микробиолошки горивни ќелии	30
	1.9.3.	Катализа	31
	1.9.4.	Фосфоресцентни супстанции за телевизори со висока резолуција	32
	1.9.5.	Следна генерација на компјутерски чипови	32
	1.9.6.	Елиминирање на загадувачите	34
	1.9.7.	Лосиони за заштита од сонцето	34
	1.9.8.	Сензори	34



1.10.	Недостатоци на наноматеријалите	35
-------	---------------------------------	----

## Поглавје 2

<b>2.</b>	<b>Нулти димензионални наноструктури: наночестички</b>		37
2.1.	Наночестички добиени по пат на хомогена нуклеација		39
	2.1.1.	Основи на хомогената нуклеација	39
2.2.	Понатамошен раст на зародиши		45
	2.2.1.	Дифузиски контролиран раст	45
	2.2.2.	Раст контролиран од површинскиот процес	46
	2.2.3.	Добивање на метални наночестички	49
	2.2.4.	Влијанието на редуцирачкиот реагенс	54
	2.2.5.	Влијанието на други фактори	56
	2.2.6.	Влијането на полимерните стабилизатори	58
2.3.	Добивање на полупроводнички наночестички		61
2.4.	Добивање на оксидни наночестички		68
	2.4.1.	Вовед во сол-гел процесот	68
	2.4.2.	Присилена хидролиза	71
	2.4.3.	Контролирано ослободување на јони	73
	2.4.4.	Реакции во гасна фаза	75
	2.4.5.	Фазна сегрегација во цврста состојба	76
2.5.	Добивање на наночестички по пат на хетерогена нуклеација		79
	2.5.1.	Основи на хетерогена нуклеација	79
	2.5.2.	Добивање на наночестички	81
Литература			83

## Поглавје 3

<b>3.</b>	<b>ЕДНО-ДИМЕНЗИОНАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ: НАНОЖИЦИ И НАНОПРАЧКИ</b>		86
3.1.	Вовед		86
3.2.	Спонтан раст		87
	3.2.1.	Раст со испарување (растворање)–кондензација	88
	3.2.1.1	<i>Раст со испарување–кондензација</i>	95
	3.2.1.2.	<i>Раст по пат на растворање–кондензација</i>	100
	3.2.2.	3.2.2. Раст со пареа (или раствор)–течно–цврсто (VLS или SLS раст)	103

	3.2.2.1.	Фундаментални аспекти на VLS и SLS растот	103
	3.2.2.2.	VLS раст на разни наножјици	109
	3.2.2.3.	Контролирање на големината на наножјиците	110
	3.2.2.4.	Прекурсори и катализатори	114
	3.2.2.5.	SLS (раствор-течност-цврста фаза) раст	117
	3.3.	Добивање базирано на шаблон	119
	3.3.1.	Електрохемиско таложење	120
	3.3.2.	Електрофоретско таложење	128
	3.3.3.	Полнење на шаблонот (калапот)	134
Литература			136

## Поглавје 4

<b>4</b>	<b>ДВО-ДИМЕНЗИОНАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ: ТЕНКИ ФИЛМОВИ</b>		140
	4.1.	Вовед	140
	4.2.	Фундаментален раст на филмот	141
	4.3.	Наука за вакуум	146
	4.4.	Физичко таложење од гасна фаза (PVD)	150
	4.4.1.	Испарување	150
	4.4.2.	Епитаксијален раст од молекуларен сноп (МВЕ)	152
	4.4.3.	Распрснување (Sputtering)	154
	4.4.4.	Споредба на процесите на добивање на филмови со испарување и со распрснување	156
	4.5.	Хемиско таложење од гасна фаза (CVD)	157
	4.5.1.	Вообичаени хемиски реакции	157
	4.5.2.	Хемиска кинетика	159
	4.5.3.	Феномен на пренос	159
	4.5.4.	CVD методи (методи на хемиско таложење од гасна фаза)	162
	4.5.5.	Добивање на дијамантски филмови по пат на CVD	166
	4.6.	Таложење на атомски слој (Atomic Layer Deposition, ALD)	167
	4.7.	Суперрешетки	172
	4.8.	Самоподредување	174
	4.9.	Лангмјур – Блоџет филмови (Langmuir–Blodgett)	177
	4.10.	Електрохемиско таложење	182
	4.11.	Сол – гел филмови	183
ЛИТЕРАТУРА			189

## Поглавје 5

<b>5</b>	<b>ЈАГЛЕРОДНИ НАНОСТРУКТУРИ</b>		194	
	5.1.	Графен	194	
		5.1.1.	Структура на графенот	196
		5.1.2.	Својства на графенот	199
		5.1.2.1.	<i>Електрични својства на графенот</i>	200
		5.1.2.2.	<i>Структура на електронските зони кај графенот</i>	200
		5.1.2.3.	<i>Подвижност и густина на носителите на полнежи кај графенот</i>	202
		5.1.2.4.	<i>Клајн тунелирање</i>	203
		5.1.2.5.	<i>Термички својства на графенот</i>	204
		5.1.2.6.	<i>Оптички својства на графенот</i>	204
		5.1.2.7.	<i>Хемиски својства на графенот</i>	204
		5.1.3.	Површинска модификација на графен	205
		5.1.4.	Хемиска модификација на графен	205
		5.1.5.	Ковалентна функционализација на графенот	205
		5.1.6.	Нековалентна функционализација на графенот	206
		5.1.7.	Постапки за добивање на графен	207
		5.1.8.	Механичка ексфолиација	207
		5.1.9.	Хемиска ексфолиација	208
		5.1.10.	<i>Ексфолиација на графен од редуциран графит оксид</i>	209
		5.1.11.	<i>Отпакување (Unzipping) на јаглеродните нанотуби</i>	210
		5.1.12.	<i>Хемиско таложеење од гасна фаза</i>	211
		5.1.13.	<i>Раст на графен врз силициум карбид (SiC)</i>	214
		5.1.14.	Примена на графен	214
	5.2.	Јаглеродни нанотуби	215	
		5.2.1.	Структура на јаглеродните нанотуби	215
		5.2.2.	Својства на јаглеродните нанотуби	218
		5.2.2.1.	<i>Електрични својства на јаглеродните нанотуби</i>	218
		5.2.2.2.	<i>Транспортни својства кај јаглеродните наноцевки</i>	221
		5.2.2.3.	<i>Механички својства на јаглеродните наноцевки</i>	223
		5.2.2.4.	<i>Термички својства на јаглеродните наноцевки</i>	223
		5.2.2.5.	<i>Хемиски својства на јаглеродните наноцевки</i>	225
	5.3.	Постапки за добивање на јаглеродни наноцевки	225	
		5.3.1.	Добивање со електричен лак	225
		5.3.2.	Метод со ласерско отстранување	227
		5.3.4.	Хемиското таложеење од гасна фаза	228

	5.3.4.1.	<i>Каталитичко испарување</i>	228
	5.3.5.	Електрохемиско добивање на CNT	229
	5.3.5.1.	Механизми на формирање јаглеродни наноцевки по пат на електролиза во растопи	233
	5.4.	Примена на јаглеродните наноцевки	237
	5.5.	Функционализација на јаглеродни наноцевки	238
	5.5.1.	Прочистување на јаглеродните наноцевки	238
	5.5.2.	Хемиски метод на прочистување на јаглеродните наноцевки	238
	5.5.3.	Физички метод на пурификација на јаглеродните наноцевки	239
	5.6.	Функционализација на јаглеродните наноцевки	241
	5.6.1.	Електрохемиска функционализација на јаглеродните наноцевки	244
ЛИТЕРАТУРА			247

## Поглавје 6

<b>6.</b>	<b>Карактеризација</b>		254
	6.1.	Раман спектроскопија	255
	6.1.1.	Инструментација	257
	6.1.2.	Испитување на наноструктури со Раман спектроскопија	258
	6.2.	Мерење на специфичната плоштина (SSA)	260
	6.3.	Мерење на пикнометриска густина	262
	6.4.	Мерење на распределбата на големината на честичката од честичките во суспензија	263
	6.5.	Зета потенцијал и хидродинамички радиус	265
	6.6.	Рендгенски дифракциони методи (XRD)	267
	6.6.1.	Шерерова равенка и анализа на широчината на XRD пиковите	267
	6.7.	Методи на Трансмисиона електронска микроскопија (TEM)	271
	6.7.1.	Испитување на наночестичките	271
	6.7.2.	Подготовка на примероците	273
	6.7.3.	Квантитативен опис на структурата на крупните наноматеријали	274
	6.7.4.	Квантитативен опис на структурата на наноматеријалите добиени по пат на техниките на Интензивна пластична деформација	279
	6.7.5.	Постоечки пречки и трендови	278
	6.8.	Скенирачка електронска микроскопија (SEM)	280

	6.9.	Микроскопија со скенирачка сонда (SPM) како мерна алатка во нанометрологијата	281
		6.9.1. Скенирачка тунелирачка микроскопија (STM): Основен концепт	282
		6.9.2. Електрична струја	283
	6.10.	Микроскоп заснован на (меѓу)атомска сила (AFM)	287
ЛИТЕРАТУРА			291

# Поглавје 1

## Наноматеријали

Наноматеријалите претставуваат основа за нано науката и нанотехнологијата. Науката и технологијата за наноструктурите претставува широка и интердисциплинарна област на истражување и развојни активности кои се во брз пораст во светски рамки во изминатите години. Оваа научно-технолошка област има потенцијал за револуционизирање на начините со кои материјалите и продуктите се произведувани, како и револуционизирање на опсегот и природата на функционалностите до кои може да се пристапи. Комерцијалниот ефект е огромен и несомнено ќе се зголемува во иднина.

### 1.1. Што се наноматеријалите?

Нанометарските материјали се дефинирани како збир од структури на коишто барем една димензија им е помала од 100 нанометри. Нанометарот претставува еден милионити дел од милиметарот – приближно сто ољади пати помал од дијаметарот на влакното од човечката коса. Наноматеријалите се од интерес бидејќи на оваа скала се појавуваат уникатни оптички, магнетни, електрични и други својства. Овие новонастанати својства имаат потенцијал за огромно влијание во електрониката, медицината и други области.





Слика 1.2. Наноматеријал (јаглеродна наноцевка) [1].

## 1.2. Каде се употребуваат наноматеријалите?

Некои од наноматеријалите се јавуваат природно, но од посебен интерес се инженерските наноматеријали (engineering nanoparticles - EN) коишто се дизајнирани за одредени цели и веќе имаат примена во многу комерцијални производи и процеси. Тие може да се употребуваат во разни производи, како, на пример, лосиони за сончање, козметика, спортска опрема, облека отпорна на валкање, гуми за возила, електроника, во медицината за снимање, дијагностицирање на заболувањата и внесување лекови во организмот, како и во многу други производи наменети за секојдневна употреба.

Инженерските наноматеријали се ресурси создадени на молекуларно (нанометарско) ниво со цел да се искористи предноста на нивните мали димензии и невообичаени својства кои генерално не се сретнуваат во најголем дел од нивните конвенционални копии. Двете главни причини поради кои материјалите на наноскалата може да имаат различни својства се зголемената релативна површина и новите квантни ефекти. Наноматеријалите имаат многу поголема површина во однос на нивниот волумен за разлика од конвенционалните форми, што може да доведе кон поголема хемиска реактивност и да влијае на нивната јакост. Исто така, на наноскалата, квантните ефекти може да добијат мошне голема важност во влијанието врз својствата и карактеристиките на материјалите, што води кон добивање необични (нови) оптички, електрични и магнетни својства.

Наноматеријалите веќе имаат комерцијална употреба, некои од нив се достапни неколку години или децении. Опсегот на комерцијалните производи кои се достапни во

денешницата е голем, вклучувајќи ги текстилот отпорен на валкање и набирање, козметика, лосиони за сончање, електроника, бои и лакови. Нанопревлеките и нанокмпозитите наоѓаат примена во разни производи за широка потрошувачка, како што се прозорците, спортската опрема, велосипедите и автомобилите. Постојат нови UV-заштитни превлеку на стаклените шишиња коишто ги штитат пијалаците од влијанието на сончевата светлина, како и тениски топчиња со подолг век на употреба користејќи бутил-гума/наноглина композити. Нанотитан диоксидот, на пример, наоѓа примена во козметиката, кремите за заштита од сонце и прозорците кои сами се прочистуваат, а наносилициум диоксидот се користи како пополнувач во разни продукти, вклучувајќи ги козметичките производи и забните пломби.

### 1.3. Развитокоот на наноматеријалите

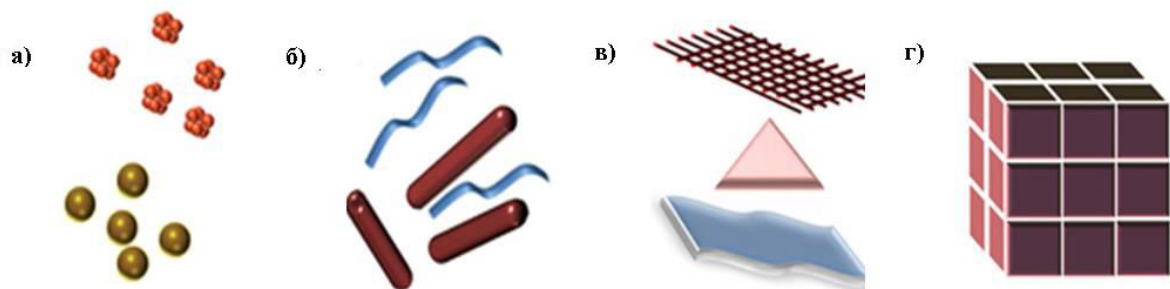
Историјата на наноматеријалите започнува веднаш по големата експлозија (Биг Бенг) кога наноструктурите се формирале во почетните метеорити. Природата подоцна развива многу други наноструктури, како што се морските школки, скелети итн. Наночестички од чадот биле формирани при користење на огнот од страна на првобитниот човек. Научната приказна на наноматеријалите започнува многу подоцна. Еден од првите научни извештаи е за колоидните златни честички синтетизирани од страна на Мајкл Фарадеј во 1857 [3]. Наноструктурните катализатори биле предмет на истражување повеќе од 70 години. Во почетокот на 1940 година исталожени и во вид на чад силициум диоксид наночестички биле произведени и продадени во САД и Германија како замена на многу ситниот (нано) технички јаглерод (саѓи) кој се користел како арматура на гумата.

Аморфните силициум диоксид наночестички наоѓаат примена во широки размери во многу производи за секојдневна потрошувачка, почнувајќи од безмасно млеко за кафе па сè до автомобилски гуми, оптички кабли и држачи за катализатори. Металните нанопрашоци за магнетно снимање на ленти биле развиени во 60-тите и 70-тите години на минатиот век. Во 1976 година, за прв пат, се создадени нанокристали со помош на испарување во инертен гас. Неодамна е откриено дека сината боја која ја користеле Маите претставува наноструктуриран хибриден материјал. Потеклото на таа боја и нејзината отпорност на киселини и биокорозија сè уште не се објаснети, но студиите за автентични примероци од островот Јаина покажуваат дека материјалот е направен од палигорскитни (глинени) кристали со игличест облик кои формираат суперрешетка со период од 1,4 nm, со интеркалати од аморфен силикатен супстракт кој содржи вклучоци од Mg наночестички. Убавата нијанса на сината боја се добива само кога се присутни и наночестичките и суперрешетките, како што е покажано при производството на синтетичките примероци. Денес, нанофазното инженерство се развива со брзорастечка бројка на структурни и функционални материјали, неоргански и органски, дозволувајќи да се комбинира со механичките, каталитичките, електричните, магнетните, оптичките и електронските функции. Производството на нанофазни или поврзани кластери вообичаено се базира на создавањето одвоени мали мрежи кои потоа се соединети во крупен материјал или нивно вградување во компактна

течност или цврст матричен материјал, на пример, нанофазниот силициум, кој се разликува од нормалниот силициум во физичките и електронските својства, и може да се примени во макроскопските полупроводнички процеси за да се создадат нови уреди. На пример, кога обичното стакло е допингувано (DOPED) со квантизирани полупроводници „колоиди“, тоа станува оптички медиум со високи перформанси со потенцијална примена во оптичкото пресметување.

#### 1.4. Класификација на наноматеријалите

Наноматеријалите имаат екстремно мала големина и најмалку една димензија од 100 nm или помала. Наноматеријалите можат да бидат нанометарски во една димензија (површински филмови), дводимензионални (испреплетени влакна), или тридимензионални (честички). Тие можат да егзистираат во поединечна, поврзана, соединета или агломерирана форма со сферичен, цилиндричен или неправилен облик. Вообичаените типови на наноматеријали вклучуваат наноцевки, дендрити, квантни точки и фулерени. Наноматеријалите имаат примена во полето на нанотехнологијата и покажуваат различни физичко-хемиски карактеристики во однос на нормалните хемикалии (наносребро, јаглеродни наноцевки, фулерени, фотокатализатори, нанојаглерод, силициум).



Слика 1.3. Класификација на наноматеријалите: а) 0D сфери и кластери, б) 1D нановлакна, жици и шипки, в) 2D филмови, мрежи и превлеки, г) 3D наноматеријали [1].

Според Сигел, наноструктурните материјали се класифицираат како нултидимензионални, едnodимензионални, дводимензионални и тридимензионални наноструктури. Наноматеријалите се материјали кои се карактеризираат со ултра фина големина на зрно (<50nm) или со димензионалност ограничена до 50 nm. Наноматеријалите можат да бидат создадени со различна модулација на димензионалностите, како што се дефинирани според Ричард В. Сигел: нулти (атомски кластери, влакна и поврзани кластери), едно (повеќеслојни), две {многу ситни (нано) зрнести филмови или внатрешни слоеви} и три (нанофазни материјали кои се составени од еквипропорционални зрна со нанометарска големина), како што е прикажано на слика 3.

## 1.5. Зошто се важни наноматеријалите?

Овие материјали создадоа голем интерес последните години врз основа на нивните невообичаени механички, електрични, оптички и магнетни својства. Неколку примери се дадени подолу:

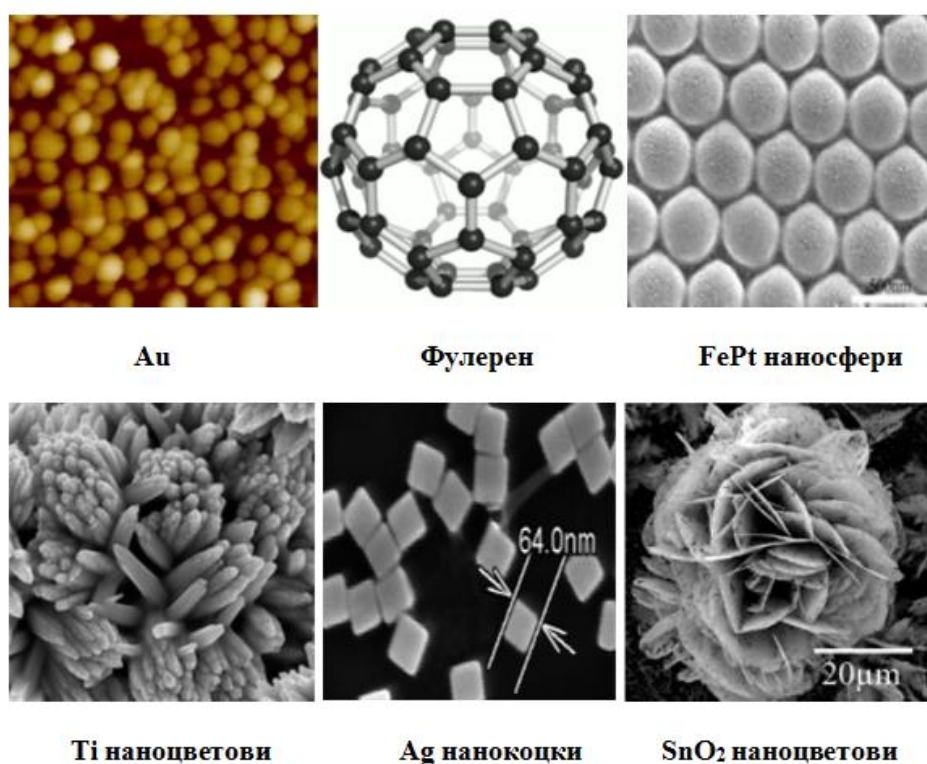
- (I) Нанофазната керамика е од посебен интерес, бидејќи тие се многу дуктилни на високи температури во споредба со грубо зрнестата керамика.
- (II) Наноструктурните полупроводници се познати по тоа што покажуваат разни нелинеарни оптички својства. Полупроводничките Q-честички, исто така, покажуваат квантно задржувачки ефект кој може да води до специјални својства како луминисценцијата на силициум прашоците и силициум-германиум кванти точки како инфрацрвени оптоелектронски уреди. Наноструктурните полупроводници се користат како слоеви во стаклата на соларните ќелии (панели).
- (III) Металните прашоци со наноголемина се користат за производство на гасно непропусливи материјали, густи делови и порозни слоеви. Ладно врзувачките (заварувачки) својства комбинирани со дуктилноста (жилавоста), ги прават погодни за метал-метал врзување особено во електронската индустрија.
- (IV) Единичните магнетни честички со наноголемина се монодомени и се претпоставува дека во магнетните нанофазни материјали зрната кореспондираат со домените, додека границите за разлика од нив кореспондираат кон нарушените сидови. Многу мали честички имаат специјална атомска структура со дискретни електронски состојби, кои ги подобруваат специјалните својства како дополнување на суперпарамагнетичкото однесување. Магнетните нанокompозити се користат за механички трансфер на сила (ферофлуиди), за масовно (со висока густина) складирање податоци и за магнетно ладење.
- (V) Наноструктурните метални кластери и колоиди од моно или полиметален состав имаат особено влијание во каталитичките апликации. Тие можат да служат како прекурсори за нов тип на хетерогени катализатори (Cortex-катализатори) и се имаат покажано дека можат да понудат значителни предности во врска со активноста, селективноста и животниот век во хемиските трансформации и електрокатализата (горивни ќелии).
- (VI) Наноструктурните метал-оксидни тенки филмови добиваат зголемено внимание за реализацијата на гасните сензори ( $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и ароматични јаглеводороди), со подобрена осетливост и селективност. Наноструктурниот метален оксид ( $\text{MnO}_2$ ) наоѓа примена во автомобилските акумулатори или производите за секојдневна потрошувачка. Нанокристалните силициумови филмови за високотранспарентни контакти во

соларните ќелии со тенок филм и порозните филмови на наноструктурниот титан оксид за нивното високо трансмионо и значително површинско подобрување водат кон силна апсорпција во обоено осетливи (dye sensitized) соларни ќелии (DSSC).

- (VII) Композитите на база на полимери со висока количина на неоргански честички кои водат кон висока диелектрична константа се интересни материјали за фотонски структури со енергетски процеп (Photonic band gap structure).

## 1.6. Примери на наноматеријали

Наноматеријалите (злато, јаглерод, метали, метални оксиди и легури) со разновидна морфологија (облици) се прикажани на слика 4.



Слика 1.4. Наноматеријали со разновидна морфологија [1].

## 1.7. Наноматеријали – синтеза и постапки

Наноматеријалите имаат многу ситна (нано) структура: нанометарот е милијардит дел од метарот. Тоа навистина нам ни дозволува да размислуваме во двата “bottom - up” и “top-down” пристапа (слика 1.5) за синтетизирање на наноматеријали, т.е. или да се соберат заедно атомите или да се разделат (раскинат или дисоцираат) крупните цврсти материјали во многу ситни (нано) честички сè додека тие не бидат составени од само неколку атоми. Овој домен е чист пример на интердисциплинарна работа опкружена од физика, хемија, инженерство, па сè до медицината.



Слика 1.5. Шематска претстава на препаративни методи за наночестички [1].

Постојат многу различни начини за создавање наноструктури: секако, макромолекули или наночестички или сферични фулерени или наноцевчиња и др., може да бидат синтетизирани вештачки за одредени карактеристични материјали. Тие, исто така, може да бидат подготвени со методи кои се базираат на термодинамичката рамнотежа или близу до термодинамичката рамнотежа, како што се методите на самоорганизирање и самосоединување (понекогаш се нарекува и биомимикрија процес). Со користење на овие методи, синтетизираните материјали може да бидат подредени во корисни облици и на тој начин конечно материјалот може да се употреби во одредена апликација.

### 1.7.1. Механичко дробење (мелење)

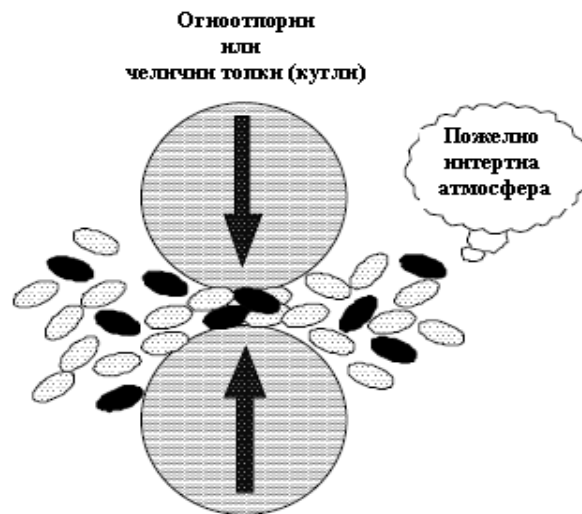
Механичкото намалување е типичен пример на “top-down” метод на синтеза на наноматеријалите, каде што материјалите не се подготвуваат по пат на здружување на кластери, туку по пат на структурна декомпозиција на грубо (крупно) зрнести структури како резултат на неколку пластични деформации. Овој метод стана популарен за создавање на нанокристални материјали благодарение на неговата едноставност, релативно евтината опрема која е потребна и неговата примената во синтезата на главно сите класи на материјали. Главната предност која најчесто е споменувана е можноста за лесно зголемување до тони на честички од материјалот за разни апликации. Исто така, сериозните проблеми коио најчесто се цитирани се:

1. контаминација од медиумот за мелење и/или атмосферата, и
2. соединување на прашокот без укрупнување на нанокристалната микроструктура.

Всушност, проблемот со контаминацијата најчесто се дава како причина за да се напушти овој метод, барем за некои материјали. Овде ќе ги разгледаме механизмите кои се верува дека се одговорни за формирањето на нанокристалните структури по пат на



механичко намалување на еднофазни прашоци, механичко легирање на различни прашоци и механичка кристализација на аморфни материјали. Двата важни проблема од контаминацијата и од соединувањето на прашоците ќе бидат накратко разгледани.



Слика 1.6. Шематски приказ на принципот на механичко мелење [1].

Механичкото мелење обично се постигнува со користење на високоенергетска мешалка, планетарна мелница или барабанести мелници. Енергијата пренесена на прашокот од неговата раздвиженост или од челичните топчиња зависи од ротационата (вибрациона) брзина, големината и бројот на куглите, односот на масата од кугли и материјалот за мелење, времето на мелење и атмосферата во која се изведува мелењето. Наночестичките се создаваат благодарение на откинувачкото дејство за време на мелењето.

Мелењето во криогени (нискотемпературни) течности може значајно да ја зголеми нееластичноста на прашоците и на тој начин да влијае на процесот на дробење. Како и со кој било процес при кој се создаваат ситни (микро, 0,1–2,5  $\mu\text{m}$ ) честички, неопходно е потребна адекватна постапка за да се спречи оксидацијата. Според тоа, овој процес е мошне рестриктивен (ограничен) за производството на неоксидни материјали, бидејќи е потребно мелењето да се одвива во инертна атмосфера и ракувањето со честичките од прашок да биде во соодветен вакуум систем или во заштитна комора со ракавици. Овој метод на синтеза е погоден за производство на аморфни или нанокристали легирани честички, прашоци кои се состојат од еден елемент или, пак, од соединенија. Доколку со механичкото мелење се дава големо количество енергија на прашоците кои се составен дел од смесата може да се формира хомогена легура. Врз основа на енергијата на процесот на мелење и термодинамичките својства на конститuentите со помош на оваа постапка легурата може да се преведе во аморфна.

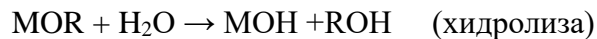
### 1.7.2. Мокра хемиска синтеза на наноматеријалите

Во принцип ние можеме да ја поделиме мократа хемиска синтеза на наноматеријалите во две големи групи:

1. **Top – down метод:** каде поединечни кристали се нагризани (etched) во воден раствор за да се добијат наноматеријали, на пример, добивањето на порозен силициум со помош на електрохемиско нагривање.
2. **Bottom – up метод:** се состои од сол–гел метод, таложење итн., каде што материјали што ги содржат потребните прекурсори се помешани на определен начин за да се формира колоиден раствор.

### 1.7.3. Сол–гел постапка

Сол–гел постапката го опфаќа развивањето на неоргански мрежи по пат на формирање колоидна суспензија (**сол**) и гелација на (**сол**) колоидните суспензии за да се формира мрежа во континуирана течна фаза (**гел**). Прекурсорите за синтетизирање на овие колоиди обично се составени од метал или металоид опкружени со разни реактивни лиганди. Почетниот материјал се сподложува на обработка со цел да формира дисперзен оксид и да се формира сол-колоидна суспензија во контакт со вода или разблажена киселина. Со отстранување на течноста од сол (колоидна суспензија) се добива гел, и со сол–гел преминувањето може да се контролира големината и обликот на честичките. Со калцинацијата на гелот се добива оксид. Сол–гел постапката се однесува на хидролизата и кондензацијата на прекурсори кои се на база на алкоксиди, како што се  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (тетраетил ортосиликат, или TEOS). Реакциите кои се вклучени во сол–гел хемизмот кои се базираат на хидролизата и кондензацијата на метални алкоксиди  $\text{M}(\text{OR})_z$  можат да бидат објаснети на следниот начин:

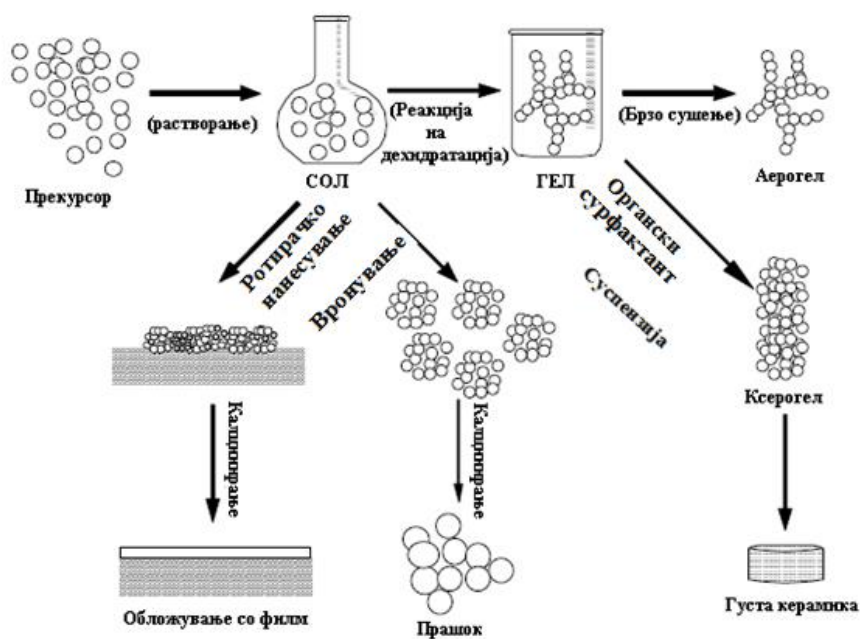


Сол–гел методот за синтетизирање на наноматеријали е многу популарен помеѓу хемичарите и е широко применет за подготвување оксидни метали. Сол–гел процесот може да биде карактеризиран со серија одделни чекори.

1. Формирање стабилен раствор различен од алкоксидот или растворениот метален прекурсор.
2. Гелација како резултат на формирањето на оксидно или алкохолно поврзана мрежа (гелот) од страна на поликондензациски реакции што резултира со драматично зголемување на вискозноста на растворот.
3. Стареење на гелот (синереза – соединување), при што во овој период продолжуваат поликондензациските реакции сè додека гелот не се трансформира во цврста маса, придружени со контракција на гел мрежата и отстранување на растворувачот од порите на гелот. Оствалдовото созревање (исто така, познато како окупнување на честичките, е феномен при кој помалите честички се конзумирани од страна на поголемите за време на процесот на растење) и фазните трансформации може да се појават конкурентно (истовремено) со синерезата. Процесот на стареење

на геловите може да потрае и повеќе од седум дена и е од клучно значење во спречувањето на пукнатините во геловите во добиените делови.

4. Сушење на гелот, кога водата и другите испарливи течности се отстранети од гел мрежата. Овој процес е комплициран поради фундаменталните промени во структурата на гелот. Процесот на сушење е поделен на четири посебни чекори: (I) период на пропорционална зависност (константна брзина), (II) критична точка, (III) период на опаѓачка брзина, (IV) втор период на опаѓачка брзина. Доколку гелот е изолиран со термално испарување, добиениот монолит се нарукува *ксерогел*. Доколку растворувачот (на пример, водата) е екстрактирана под суперкритични или близу до суперкритични услови, продуктот се нарекува *аерогел*.



Слика 1.7. Шематски приказ на сол-гел постапка за синтеза на наноматеријали [1].

5. Дехидратација, при што во овој период се отстранува површинските (M-OH) групи на врска, и со тоа се стабилизира гелот и се намалуваат шансите за негова рехидратација. Вообичаено ова се постигнува со калцинација на монолитот на температури до 800 °C.

6. Згуснување и распаѓање на геловите на високи температури ( $T > 800$  °C). Порите на мрежата на гелот колабираат (опаѓаат, се губат) и останатите органски компоненти се испарени. Типичните чекори кои се вклучени во сол-гел постапката се прикажани на шематскиот дијаграм погоре.

Заинтересираноста за овој метод се зголемува поради можноста за синтетизирање на неметални неоргански материјали, како што се стаклото, стаклената керамика или

керамички материјали на многу ниски температури во споредба со високотемпературниот процес каде што е потребно топење на стаклото или печење на керамиката.

Главната потешкотија која треба да се надмине за да се развие успешен bottom-up пристап е да се контролира растот на честичките, како и спречувањето на новоформираните честички да се агломираат. Други технички проблематики се обезбедување целосна (потполна) реакција со цел да не останат несакани реактанти во продуктот и комплетното отстранување на помагателите за раст на честичките кои се користени во процесот. Со овој процес брзината на производство на нанопрашоци е многу мала. Главната предност е тоа што може да се добијат наночестички со еднаква големина со која било bottom-up постапка.

#### 1.7.4. Синтеза на наноматеријали од гасна фаза (Gas phase synthesis)

Методите на синтеза на наноматеријали од гасна фаза се од зголемен интерес, бидејќи тие овозможуваат елегантен начин за контролирање на параметрите на процесот со цел да може да се создадат наноструктури со контролирана големина, облик и хемиски состав. Пред да ги разгледаме неколкуте одбрани постапки за формирање на наноматеријали од гасна фаза, мора да се разгледаат неколку основни аспекти на синтезата од гасна фаза. Во конвенционалното добивање со хемиско таложење од гасна фаза (CVD), на гасните продукти им е допуштено да реагираат хомогено или хетерогено во зависност од одредената примена.

1. Во хомогено CVD, честичките се формираат во гасната фаза и дифундираат кон ладната површина поради температурниот градиент (thermophoretic) сили и може да бидат отстранети од ладната површина и да се создадат нанопрашоци или да се исталожат како продукт (принос) на одреден супстрат и се нарекуваат „**Филм од честички (particulate films)**“.
2. Во хетерогено CVD, тврдата фаза се формира на површината на супстратот која ја катализира реакцијата, при што се формираат густе филмови.

Развиени се неколку модифицирани CVD методи со цел да се формираат наноматеријали. Процесите со гасна фаза имаат својствени (inherent) предности и некои од нив се следниве:

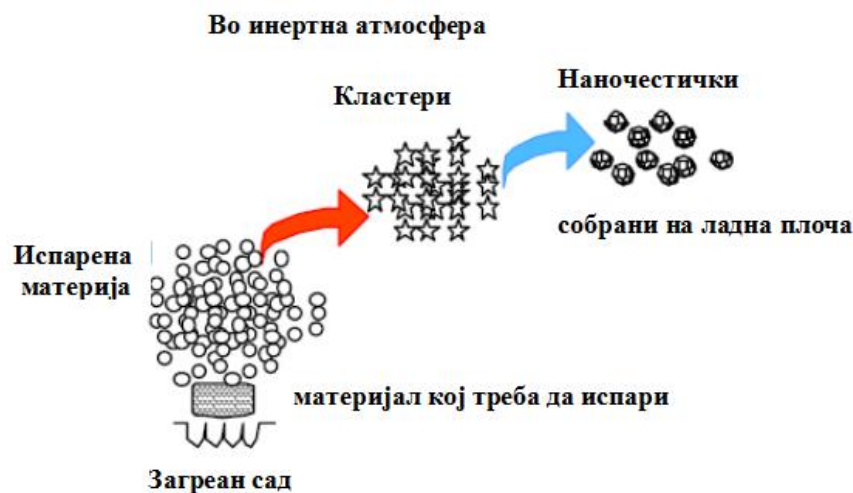
- Одлична контрола на големината, обликот, кристалноста (кристалната структура) и хемискиот состав;
- Може да се добијат високочисти материјали;
- Релативно лесно формирање на повеќекомпонентни системи;

- Лесна контрола на механизмот на реакциите.

Повеќето од начините за добивање се базираат на создавање мали кластери кои може да се соединат за да формираат наночестички (кондензација). Кондензацијата се појавува само кога пареата е презаситена и во овие процеси се исползува хомогената нуклеација во гасната фаза за да се формираат честички. Ова може да биде постигнато со физички или хемиски методи.

### 1.7.5. Печка

Наједноставниот начин за производство на наночестички е со загревање на посакуваниот материјал во огноотпорен сад (лонец). Овој метод е прикладен само за материјали кои имаат висок напон на пареите на температури на загревање кои може да бидат високи до 2000 °C. Енергијата вообичаено се пренесува во прекурсорот преку топлината на електричниот лак, зрачењето од електричниот лак или од електричниот отпор на самиот прекурсор. Атомите испаруваат во атмосферата, која може да биде од инертен гас (He), или реактивен (при што ќе се формира соединение).



Слика 1.8. Шематски приказ на процесот на синтеза од гасна фаза за добивање еднофазни наноматеријали во загреано лонче [1].

За да се одвива реактивна синтеза, материјалите со многу мал напон на пареите мора да бидат заситени во печката во форма на адекватен прекурсор, како што се органометалите кои се разложуваат во печката со што создава кондензиран материјал. Загреаните атоми од пареата при судир со атомите од ладниот гас ја губат енергијата и на тој начин се кондензираат во облик на мали кластери по пат на хомогена нуклеација. Доколку се добива соединение, овие прекурсори реагираат во гасната фаза и формираат соединение со материјалот кој е одделно инјектиран во реакционата комора.

Кластерите може да продолжат да растат доколку тие се наоѓаат во презаситеното подрачје. За да се контролира нивната големина, потребно е брзо да се отстранат од

презаситената средина со помош на носечки гас. Големината на кластерите и нивната дистрибуција се контролирани само со три параметри:

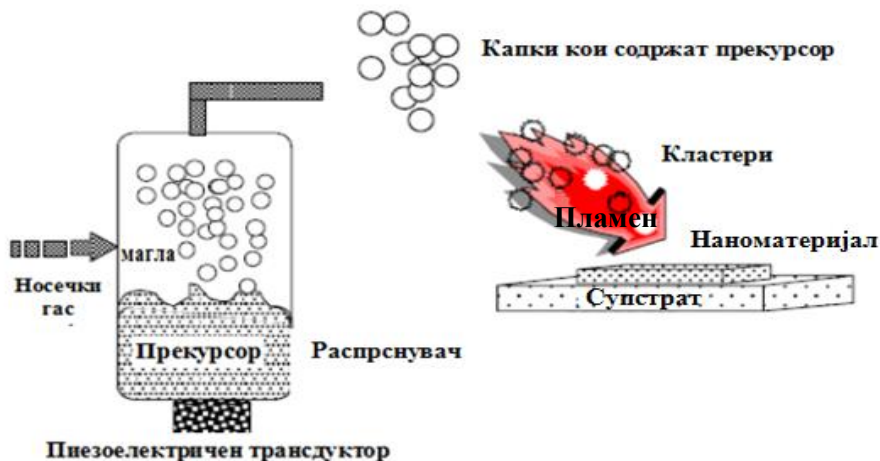
- 1) брзината на испарување (влезна енергија),
- 2) брзината на кондензација (одземање на енергија),
- 3) брзината на проток на гасот (отстранувањето на кластерите).

Благодарение на својата едноставност, постои можност да се зголеми производството на овој процес од лабораториски (mg/ден) до индустриски капацитети (тони/ден).

#### **1.7.6. Пламенски потпомогната ултразвучна спреј пиролиза (Flame assisted ultrasonic spray pyrolysis)**

Во овој процес, прекурсорите се атомизирани и потоа несаканите компоненти се горат со пламен со цел да се добие посакуваниот материјал, на пример,  $ZrO_2$  се добива со овој метод од прекурсор на Zr  $(CH_3 CH_2 CH_2O)_4$ . Пламената хидролиза која претставува варијанта на овој процес се користи за производство на кварцно стакло (силика стакло). Во овој процес, силициум тетрахлоридот се загрева со окси-водороден пламен за да се добие високодисперзна силика (силициум диоксид). Добиениот бел аморфен прашок се состои од сферични честички со големина во опсег од 7 до 40 nm. Пламено-согорувачката синтеза, во која согорувањето на гасната смеса, како што се ацетиленот и кислородот или водородот и кислородот кои ја создаваат потребната енергија потребна да се иницира пиролизата на прекурсорските соединенија, широко е применета за индустриско производство на прашоци во големи количини, како што се саѓи (carbon black), кварцно стакло и титан диоксид. Меѓутоа, сè додека притисокот на гасот за време на реакцијата е висок, крупно агломерирани прашоци ќе бидат создадени што е и недостаток за понатамошна преработка. Основната идеја на нископритисочната пламено согорувачка синтеза е да се прошири дометот на притисокот до притисоци кои се користат во синтезата од гасна фаза и на тој начин да се редуцира или да се избегне агломерацијата. Нископритисочните пламени се широко употребувани од страна на научниците кои се занимаваат со аеросолите со цел да го простудираат формирањето на честичките во пламенот.





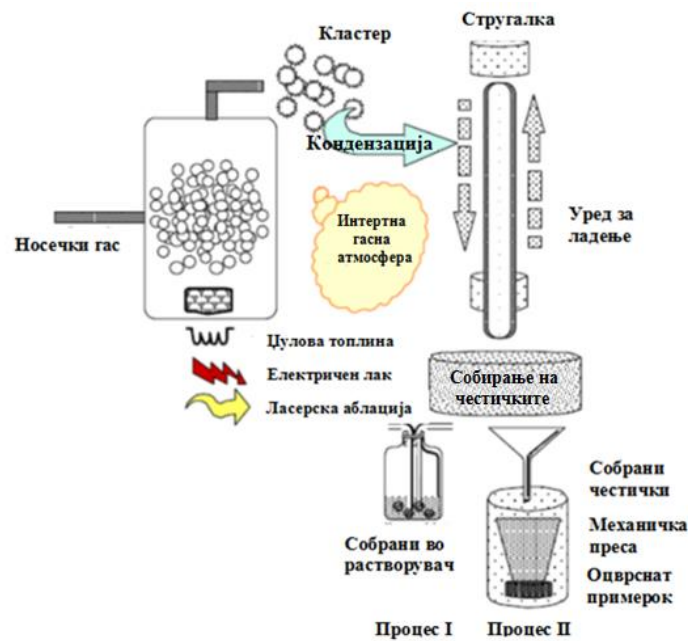
Сл.1.9. Пламенски потпомогната ултрасонична спреј пиролиза [1]

Клучно за формирање наночестички со ограничена распределба на големината е егзактната (прецизната) контрола на пламенот со цел да се добие стабилен (фиксиран) врв на пламенот. Под овие услови термичкиот циклус, т.е. температура и време, кој е формиран за секоја честичка има идентични резултати или со многу мало отстапување. Меѓутоа, поради оксидативната атмосфера во пламенот, овој процес на синтеза е ограничен на формирањето на оксидите во зоната на реакторот.

### 1.7.7. Постапка на гасна кондензација

Во оваа техника метален или неоргански материјал, како, на пример, субоксид, е преведен до гасна фаза со помош на садови за термичко испарување, уреди за преведување во гасна фаза со помош на електронски снопов или уреди за јонско распрскување во атмосфера во 1-50 mbar на хелиум (или друг инертен гас како Ar, Ne, Kr). Формирањето на кластерот е во околината на уредот по пат на хомогена нуклеација на гасната фаза, а неговото растење произлегува од коалесценцијата и инкорпорирањето на атомите од гасната фаза.

Големината на кластерот или честичката во голема мера зависи од времето на задржување на честичките во системот за раст и може да ѝ/му се влијае со притисокот на гасот (како инертен гас може да се користи Ne, Ar, Kr) и од брзината на испарување/притисокот на пареата на материјалот кој испарува. Со зголемувањето на притисокот на гасот, притисокот на пареата и масата на инертниот гас кој се користи просечната големина на наночестичките се зголемува. Лог-нормална дистрибуција на големината е откриена експериментално и е објаснета теоретски со механизмот на растење на честичките. Дури и во покомлексни процеси, како што е пламено согорувачка синтеза под низок притисок каде што се вклучени поголем број хемиски реакции, распределбата на големината е определена дека е лог-нормална.



Слика 1.10. Шематски приказ на типична постројка за синтеза со гасна кондензација на наноматеријали пропратено со консолидирање со механичка преса или собирање во соодветен медиум растворувач [1].

Првобитно, ротирачки цилиндричен уред ладен со течен азот бил користен за собирање на честичките: наночестичките со опсег на големина 2-50 nm се екстрактирани од гасната струја со помош на термодифузиони сили и се исталожени слободно на површината на уредот за собирање во вид на прашок со мала густина и не се агломерирани. Потоа, наночестичките се отстрануваат од површината на цилиндарот со помош на стругалка во форма на метална плоча. Во поглед на овој уред за ладење имплементирани се неколку техники познати од науката за аеросоли за да се применат во системите на кондензација на гасот како што е corona празнењето (corona discharge) итн.

Овие методи дозволуваат континуирана работа на уредите за собирање и се поприкладни за синтеза на нанопрашоци во големи размери. Сепак, овие методи може да се користат само во систем дизајниран за гасен проток, т.е. силен вакуум е создаден со помош на континуирано пумпање и внесување гас преку контролорот за проток на маса. Главна предност во однос на конвенционалниот гасен проток е подобрената контрола на големината на честичките. Откриено е дека распределбата на големината на честичките во уредите за гасен проток, која, исто така, е лог-нормална, е поместена кон помали средни вредности со значителна редуција на стандардната девијација (отстапување) на дистрибуцијата. Во зависност од брзината на протокот на He-гасот, големината на честичките е редуцирана за 80 % и стандардните девијации за 18 %.

Синтезата на нанокристалните чисти метали е релативно едноставна сè додека формирањето на гасна фаза може да се оствари од огноотпорни метални садови (W, Ta или Mo). Доколку металите се со висока точка на топење или реагираат со садовите во кои треба да се подготват, тогаш треба да се користи јонско распрскување, т.е. за W, Zr

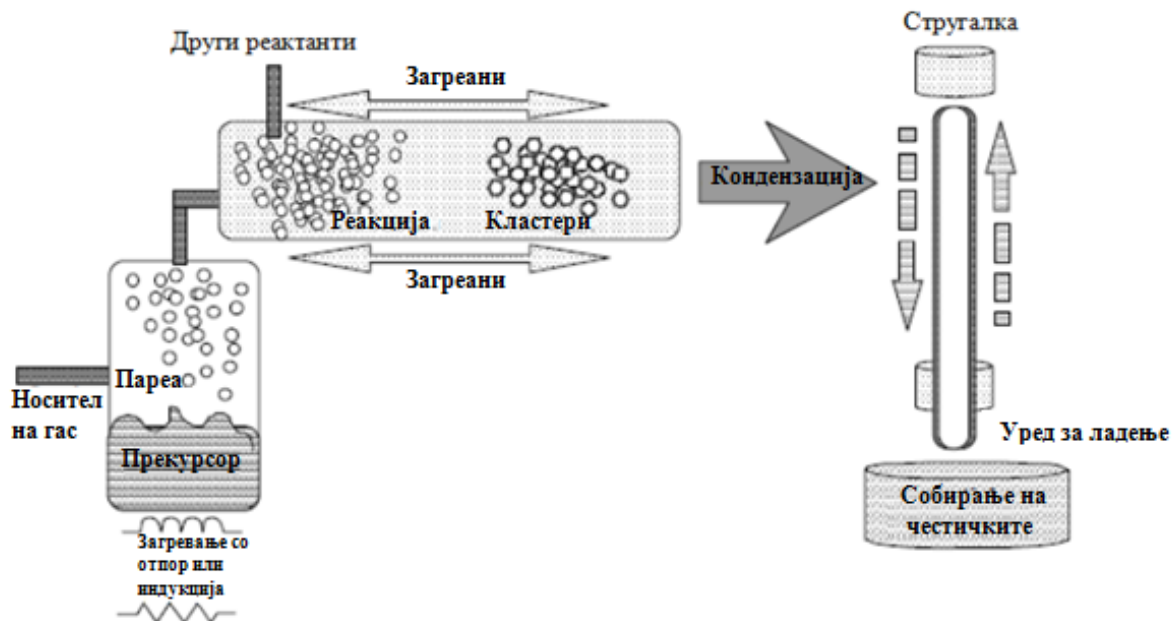
ласерски или електронски сноп за преведување во гасна фаза. Синтезата на легури или интерметални соединенија со помош на термичко испарување може да биде остварена само во исклучителни случаи кога парните притисоци имаат слични вредности. Како алтернатива, може да се примени јонското распрскување од некоја легура или мешани мети (mixed target). Композитните материјали како што се (Cu/Bi) или W/Ga се добиени со истовремено испарување од два одделни сада во ротирачки уред за собирање. Откриено е дека може да се добие одлична мешавина со различна големина на честичките.

Меѓутоа, проблематична е контролата на содржината на елементите и слаба е репродуктивноста. Нанокристалните оксидни прашоци се формираат со контролирана постоксидација на примарните наночестички од чистите метали (на пример, Ti, до TiO<sub>2</sub>) или по пат на субоксидација (на пример, ZrO до ZrO<sub>2</sub>).

Иако методот на кондензација на гасот, вклучувајќи разни варијации, е широко применет за подготовка на разни метални или керамички материјали, количините до сега се ограничени во лабораториски размени. Количините на металите се под 1 g/ден, додека количеството на оксиди може да достигне и до 20 g/ден за едноставни оксиди, како што се CeO<sub>2</sub> или ZrO<sub>2</sub>. Овие количини се доволни за испитување на материјалите, но не се доволни за индустриско производство. Сепак, треба да се напомене дека зголемувањето на производството од лабораториски во индустриски услови на нанокристални оксиди по методот на кондензација на гасот е успешно од страна на компанијата "Nanophase technologies" [2].

### **1.2.8.. Хемиско кондензирање од гасна фаза (CVC)**

Како што е прикажано шематски на слика 11, уредот за испарување кој беше користен во GPC процесот е заменет со реактор со топли ѕидови за постапката на хемиско кондензирање од гасна фаза или накратко CVC процес. Нуклеацијата на наночестичките која зависи од параметрите на процесирањето се забележува за време на хемиското кондензирање од гасната фаза (CVC) на тенки филмови и од тука произлегува главниот проблем за добивање филм со добар квалитет. Првичната идеја на новиот CVC процес, кој е прикажан шематски подолу, е намерата да се приспособи параметарското поле за време на синтезата со цел да се спречи (suppress) формирањето на филмот и да се поттикне (засили) хомогената нуклеација на честичките во гасниот проток (гасната струја). Веднаш е установено дека од времето на држење на прекурсорот во реакторот зависи дали ќе се формираат филмови или честички. Во одреден опсег на време на држење може да се добијат заедно и честички и филмови.



Сл. 1.11. Шема на типичен CVD реактор [1].

При приспособување на времето на држење на молекулите на прекурсорот со менување на брзината на проток на гасот, доаѓа до разлика на притисокот во системот за снабдување со прекурсор и притисокот во главната комора. Како резултат на загреаноста на реакторот со топол ѕид се добива големо производство на метални или керамички наночестички, наместо тенки филмови како што беше случај со CVD постапката. Метал-органскиот прекурсор во наједноставна форма се внесува во топлата зона на реакторот со помош на контролор за проток на маса. Покрај тоа што може да се добијат поголеми количини во овој процес во споредба со GPC процесот, демонстрирано (покажано) е дека може и да се синтетизираат поширок опсег на керамика, нитриди и карбиди. Исто така, може да бидат формирани многу комплексни оксиди како што се  $\text{BaTiO}_3$  или композитни структури. Соодветните прекурсорски соединенија може да бидат лесно пронајдени во CVD литература. За да се зголеми производството на наночестички, потребно е да се одреди модифицираното параметарско поле со цел да се поттикне формирањето на честички наместо формирањето на филмови. Покрај тоа за формирањето на еднофазни наночестички од еден прекурсор со помош на CVD постапка, реакторот овозможува синтеза на:

1. смеса на наночестички од две фази или допингувани (doped) наночестички од два прекурсора во предниот крај (front end) на реакторот, и
2. обложени наночестички, на пример,  $n$  -  $\text{ZrO}_2$  обложен со  $n$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или обратно, со снабдување од секундарен (втор) прекурсор во второто ниво на реакторот. Во овој случај наночестичките кои се формирани со хомогена нуклеација се обложени со помош на хетерогена нуклеација во второто ниво на реакторот.

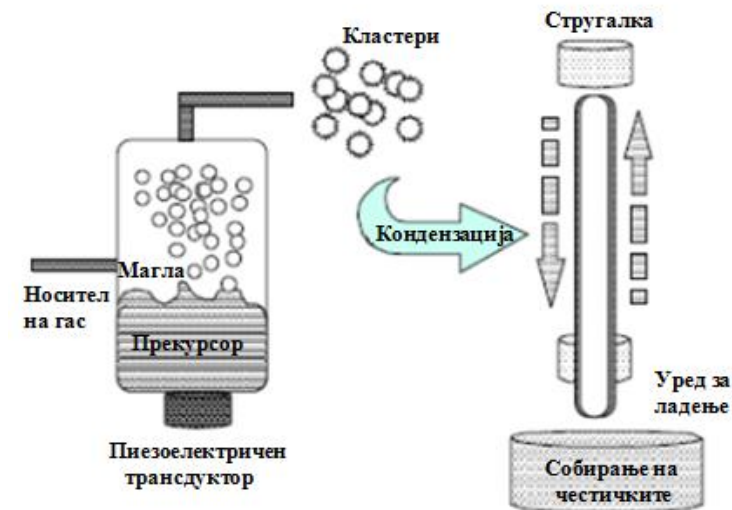
Бидејќи CVC производството е континуирано, производствените можности се многу поголеми во однос на GPC производството. Со мал лабораториски реактор лесно се создава повеќе од 20 g/час количество честички. Понатамошно зголемување на производството може да се овозможи со зголемување на дијаметарот на реакторот – со топол сид или со зголемување на протокот на маса низ реакторот.

### **1.7.9. Постапка на плазма распрашување**

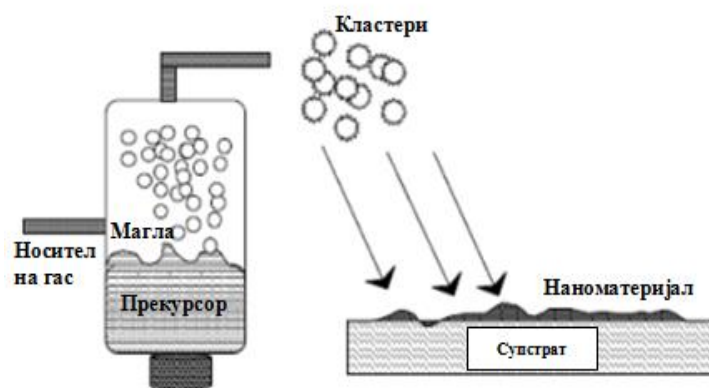
Овој метод е повторно варијација од методот на кондензација на гас со исклучок на фактот дека почетниот материјал е мета на распрашување и оваа мета се подвргнува на распрашување со помош на ретки гасови, а на конституентите им се дозволува да се агломираат со цел да се создаде наноматеријал. И двата начина dc (direct current - еднонасочна струја) распрашувањето и rf (radio-frequency) радиофреквентното распрашување се користат за синтеза на наночестички. Исто така, се користат и реактивното распрашување и повеќецелното распрашување кои служат за создавање легури и/или оксиди, карбиди, нитриди од материјали. Овој метод е посебно применет за подготовка на ултрачисти и неагломерирани наночестички од метали.

#### ***Постапка на микробранова плазма***

Оваа техника е слична на претходно дискутираниот CVC метод, но оваа постапка вклучува плазма наместо високи температури за разложување на метал-органските прекурсори. Методот користи микробранова плазма која е сместена во длабнатината на реакционен сад со 50 mm дијаметар кој е направен од кварц поврзан со генератор на микробранови. Прекурсорите како што се хлоридните соединенија се внесуваат во предниот дел од реакторот. Главно, микробрановата шуплина е дизајнирана како шуплина за единечен режим за користење на TE<sub>10</sub> режим во WR975 брановодник со фреквенција од 0.915 GHz. Главната предност на плазма пиролизата (plasma assisted pyrolysis) во споредба со термалната активација е ниската температура на реакцијата со што се редуира тенденцијата за агломирање на примарните честички. Ова, исто така, важи во случај на плазма-CVD постапките. Исто така, покажано е дека со воведување на уште еден прекурсор во втората реакциона зона на цевчестиот реактор, како што е примерот со разделување на цевчињата кои се водилки на микробрановите, примарните честички може да бидат обложени со секундарна фаза. На пример, покажано е дека ZrO<sub>2</sub> наночестички може да бидат обложени со Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Во овој случај внатрешното ZrO<sub>2</sub> јадро има кристална структура, додека Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> облогата има аморфна структура. Реакционата секвенца (низа) може да биде и обратна и како резултат ќе се добие аморфно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> јадро обложено со ZrO<sub>2</sub> кој има кристална структура. За време на формирањето на примарните честички кое се одвива со хомогена нуклеација, со помош на гасната реакциона кинетика лесно може да се предвиди дека обложувањето на примарните кристали се одвива по хетероген пат и дека многу мала е веројатноста за хомогена нуклеација на наночестичките кои потекнуваат од второто соединение. Шематски приказ на растот на честички во плазмата е даден подолу:



1)



2)

Сл. 1.12. Шематски приказ на: 1) наночестички и 2) формирање филм од честички [1].

### 1.7.10. Преципитација на честички со помош на CVD

Како друга варијација на овој процес се користат колоидни кластери од материјали за да се подготват наночестички. Реакционите услови на CVD процесот се поставени на начин на кој ќе се овозможи формирање на честичките со помош на кондензација во гасната фаза и собирање на добиените честички на супстратот кој се држи во поинакви услови при кои ќе се одвива хетерогена нуклеација. Со помош на овој метод може да се подготват наночестички и филм од честички. Овој метод е користен за формирање на наноматеријали, како што е  $\text{SnO}_2$ , со метод кој е наречен процес на пирсол таложење, каде што кластерите од калај хидроксидот се трансформираат во мали аеросол капки и потоа реагираат на загреаниот стаклен супстрат.



### 1.7.11. Ласерска аблација (laser ablation)

Ласерската аблација е мошне користена постапка за подготвување на наночестички и филмови од наночестички. Во овој процес се користи ласерски сноп светлина како примарен поттикнувачки извор (source) на аблацијата за да се генерираат (создадат) кластери директно од цврстиот примерок кои ќе имаат широк спектар на примена. Малите димензии на честичките и можноста за формирање тенки филмови овој метод го прави мошне ефикасна алатка за производство на керамички честички и облоги (обвивки) и, исто така, како аблационен извор (source) за аналитичка примена како што е поврзувањето со емисионата спектрометрија со индуктивно сврзана плазма, ICP. Формирањето на наночестички беше објаснето со следење на процес на добивање течност од гас или цврста супстанција при која се добива аеросол, придружено со ладење/солидификација (вцврснување) на капките што резултира со формирање пареа (fog). Основните движечки сили за формирање на аеросолта и на пареата го фаворизираат процесот на агрегација, при што се создаваат микрометарски честички со фрактален (fractal) изглед. Може да се користи ласерски атомизер за да се создадат високомезопорозни (со пори со дијаметар помеѓу 2-50 nm) тенки филмови, а порозноста може да се модифицира со помош на брзината на протокот на носечкиот гас. Исто така, тенки нанофилмови од  $ZrO_2$  и  $SnO_2$  успешно се синтетизирани со помош на овој процес со прилично идентична структура. Добивањето и на други материјали, како што се литиум манганат, силициум и јаглерод, е остварено со помош на оваа техника.

## 1.8. Својства на наноматеријалите

Помеѓу димензиите кои се на атомска скала и нормалните димензии кои го карактеризираат крупниот материјал е опсегот на големина каде што кондензираната материја покажува некои исклучително карактеристични својства кои може да бидат значително поразлични од физичките својства на крупните материјали. Некои необични својства се веќе познати, но постојат многу повеќе кои допрва треба да се откријат. Некои од познатите физички својства на наноматеријалите произлегуваат од различни причини: на пример, (i) големото триење на површинските атоми, (ii) големата површинска енергија, (iii) просторното ограничување и (iv) намалените неправилности. Следните набројувања се само неколку примери:

- (1) Наноматеријалите може да имаат значително пониска точка на топење или температура на фазна трансформација и забележително намалени константи на решетката (периметар на решетката), поради големиот број на површински атоми во однос вкупниот број на атоми.
- (2) Механичките својства на наноматеријалите може да ја достигнат теоретската цврстина, која е со еден или два реда на зголемување повисока од онаа на монокристалите во крупна форма. Подобрувањето на механичката цврстина е резултат на намалената можност за дефекти.

- (3) Оптичките својства на наноматеријалите може значително да се разликуваат во однос на оние на крупните материјали. На пример, оптичкиот апсорпционен пик на полупроводничка наночестичка е поместен на пократка бранова должина, поради зголемениот енергетски процеп. Бојата на металните наночестички може да се промени со промената на нивната големина поради површинската плазмена резонантност.
- (4) Електричната спроводливост се намалува со намалените димензии поради зголеменото површинско расејување. Меѓутоа, електричната спроводливост на наноматеријалите може да биде, исто така, и значително подобрена, поради подобриот распоред во микроструктурата, на пример, во полимерни фибрили (фини влакна).
- (5) Магнетните својства на наноструктурните материјали значително се разликуваат од оние во крупните. Феромагнетизмот на крупните материјали исчезнува и се трансформира во суперпарамагнетизам во нанометарска скала поради големата површинска енергија.
- (6) Самопочистувањето е вродено термодинамичко својство на наноструктурите и наноматеријалите. Секој третман со загревање ја зголемува дифузијата на нечистотиите, внатрешните структурни дефекти и дислокации и лесно може да ги истурка до најблиската површина. Зголеменото усовршување ќе има значително влијание на хемиските и физичките својства. На пример, ќе биде подобрена хемиската стабилност.

Многу од својствата зависат од големината на материјалот. Со други зборови, својствата на наноструктурните материјали може да бидат дотерани мошне едноставно со нагудување на големината, обликот или проширената агломерација. На пример, оптичкиот апсорпционен пик,  $\lambda_{\max}$ , на металната наночестичка може да се помести за стотици нанометри и енергетските полнежи на честичката може да се променат за стотици миливолти со менување на големината и обликот на честичката.

### **1.8.1. Точки на топење и константи (периметри) на решетката**

Наночестичките на металите, инертните гасови, полупроводниците и молекуларните кристали имаат пониски температури на топење во однос на температурите на топење на нивните крупни форми, кога големината на честичката е намалена под 100 nm. Намалувањето на точките на топење главно е објаснето со фактот дека површинската енергија се зголемува со намалувањето на големината. Намалувањето на температурата на фазната трансформација може се должи на промените во односот на површинската енергија со волуменската енергија како функција од големината на честичката. Може да се применат познатите методи на феноменолошка термодинамика на системи од наночестички со одредена големина со воведување Гибсов модел на сметка на постоечката површина. Применети се некои претпоставки за да се развие модел или апроксимација со цел да се предвиди зависноста

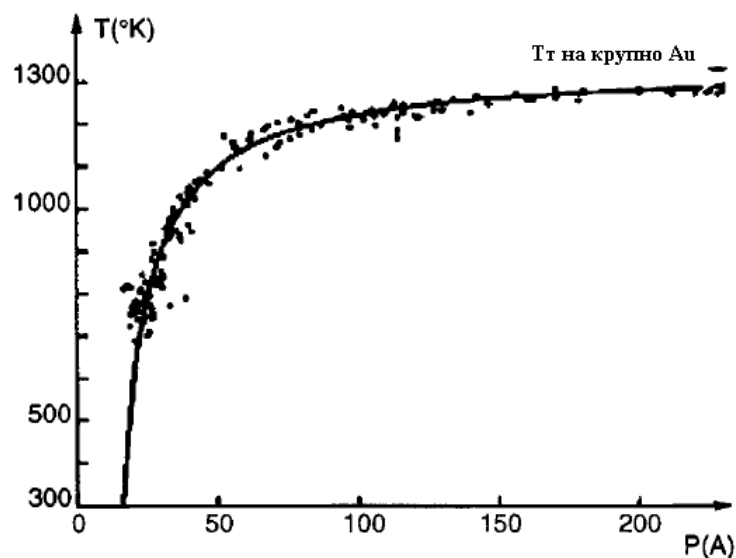
на температурата на топење на наночестичките од нивната големина. Почетните претпоставки се направени на истовремено постоење на цврсти честички, на честички во течна состојба кои ја имаат истата маса со цврстите и на гасната фаза. Рамнотежните услови се опишани врз основа на овие претпоставки. Врската помеѓу температурата на топење на крупниот материјал,  $T_b$ , и на честичката,  $T_m$ , е дадена со равенството:

$$T_b - T_m = \left[ \frac{2T_b}{\Delta H \rho_s r_s} \right] \left[ \gamma_s - \gamma_l \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (12)$$

Каде што  $r_s$  е радиусот на честичката,  $\Delta H$  е молската латентна топлина на фузија, а  $\gamma$  и  $\rho$  се површинската енергија и густина, респективно. Треба да се забележи дека горниот теоретски опис е базиран на класичните термодинамички сфаќања, во кои димензиите на системот се бесконечни, што е очигледно неусогласено со содржината на наночестичките во опсег од неколку нанометри. Исто така, треба да се спомне дека моделот е развиен врз база на претпоставката дека сите наночестички имаат рамнотежен облик и совршени кристали. Рамнотежниот облик на совршениот кристал е даден со Вулфовото равенство. Меѓутоа, малите кристални честички веројатно се состојат од повеќе двојникувани структури, кои може да создадат честички со енергија помала од она на Вулфовиот кристал. Дополнителните експериментални резултати потврдуваат дека повеќе двојникуваните кристални честички поседуваат јасно дефинирани и константни облици. Како што веќе ќе стане јасно во понатамошната дискусија, апроксимацијата или моделот кој беше погоре дискутиран е во согласност со експерименталните резултати, без оглед на овие претпоставки.

Не е секогаш лесно да се одреди или да се дефинира точката на топење на наночестичките. На пример, притисокот на пареите на малите честички е значително повисок од оној на нивните крупни копии (counterpart) и површинските својства на наночестичките многу се разликуваат од оние на крупните материјали. Испарувањето од површината ќе резултира во една ефективна редукција на големината на честичките, а поради тоа ќе влијае и на температурата на топење. Зголемената површинска реактивност може да ја промовира оксидацијата на површинскиот слој и поради тоа доаѓа до промена на хемискиот состав на површината на честичката како резултат на реакциите со околните хемиски спeции, што води до промена на температурата на топење. Три различни критериуми се проучени за ова одредување: (i) исчезнувањето на состојбата на среденост во цврстите тела, (ii) острите варијации на некои физички својства, како што е брзината на испарување и (iii) ненадејната промена на обликот на честичката. Точката на топење на крупното злато е 1337 K и се намалува рапидно за наночестички со големина помала од 5 nm како што е прикажано на слика 1.13. Овој дијаграм ги прикажува експерименталните податоци (точките) и резултатите со равенката (1) (полната линија) добиени по методот на најмали квадратчиња. Исто таква

зависност од големината е откриена и во останатите материјали, како што се бакар, калај, индиум, олово и бизмут кои се во форма на честички и филмови.

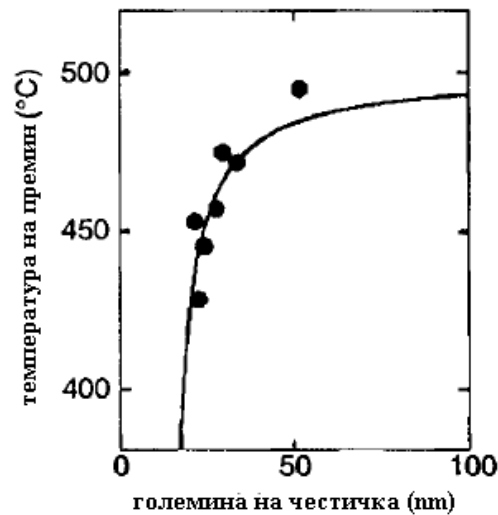


Слика 1.13. Точката на топење на крупното злато изнесува 1377 K и се намалува рапидно за наночестички со дијаметри под 5 nm. Експерименталните податоци (точките) и резултатите од пресметки по методот на најмали квадратчиња од равенката (1) (полната линија) се вклучени [4].

Откриено е дека зависноста од големината не е ограничувачки фактор за точките на топење на металните наночестички. Слична поврзаност е забележана и во други материјали, вклучувајќи полупроводници и оксиди. На пример, фероелектричните-параелектрични температури на трансформација, или Кириевите температури на олово титанат и бариум титанат остро се намалуваат под одредената големина. За бариум титанат ( $\text{BaTiO}_3$ ), Кириевата температура на крупен материјал е 130 °C и паѓа драстично при големини под 200 nm, достигнувајќи 75 °C на ~120 nm. Кириевата температура за крупниот олово титанат ( $\text{PbTiO}_3$ ) се задржува сè додека големината на честичката не падне под 50 nm и таква зависност на температурата на фазната трансформација од големината е прикажана на слика 1.14.

Како и што е очекувано, исто така, е откриено дека температурите на топење на разни наножици се пониски од оние во крупни форми. На пример, златните наноштапчиња се стопени и трансформирани во сферични честички при загревање со ласерско пулсирање. Ge наножици со дијаметри од 10 до 100 nm, приготвени со VLS процес и обложени со јаглеродна обвивка покажуваат значително намалена температура од ~ 650 °C во споредба со точката на топење на крупниот Ge од 930 °C. Водени од Рајлејовата нестабилност, наножиците може спонтано да се подложат на процес на сфероидизација со што ќе се разделат во пократки сегменти и ќе формираат сферични честички при

релативно ниски температури со цел да ја намалат високата површинска енергија на наножиците и наностапчињата, кога нивните дијаметри се значително смалени или поврзувањето помеѓу конституентните атоми е слабо.

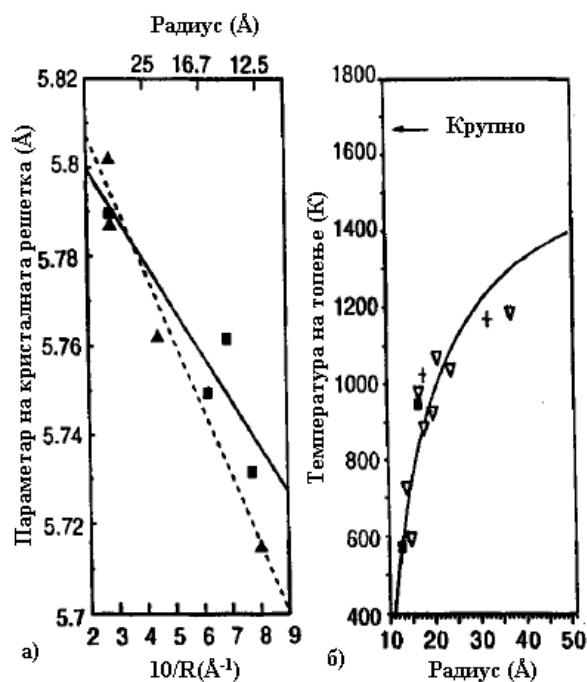


Слика 1.14. Температура на премин како функција од големината на честичката на олово титанат. Експерименталните податоци се обележани со полни кругови и полната крива линија е добиена со емпирискиот израз  $T_c = 500 - 588,5/(D - 12,6)$ , каде што  $D$  е дијаметарот на честичката во nm [4].

Постојат малку податоци за зависноста на точката на топење од големината на тенките филмови; меѓутоа проучена е термичката стабилност на тенките филмови. Тенките филмови од злато или платина, кои се најчесто користени како долни електроди (bottom electrodes), стануваат дисконтинуирани со формирање празнини и потоа изолирани островчиња, кога се загреваат на високи температури. Меѓутоа, не постои работен извештај за зависноста на точката на топење на тенките филмови од нивната дебелина.

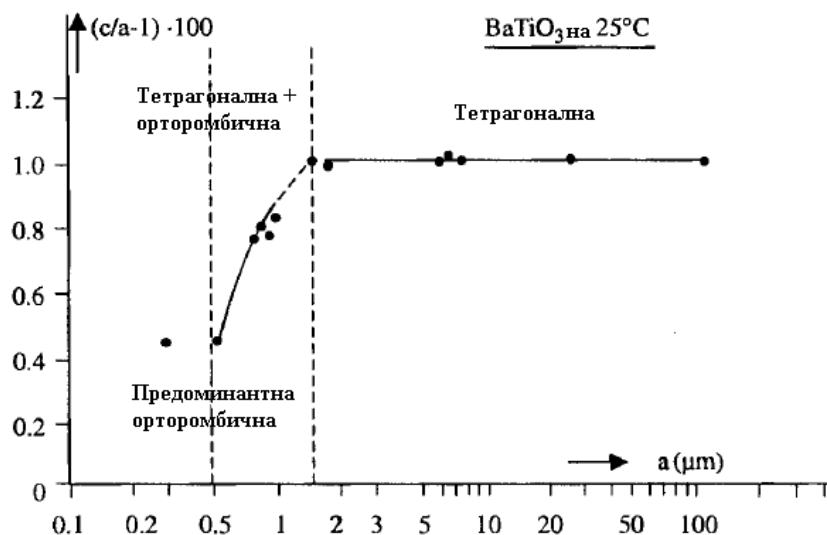
Проучена е зависноста на точките на топење и периметарот на решетката на сферични полупроводни CdS наночестички со помош на TEM и XRD. CdS наночестичките се приготвени со колоидна синтеза и нивната големина се протега од 24 до 76 Å во дијаметар со стандардна девијација од  $\pm 7\%$ . CdS наночестичките се површински откриени или киселински-прекриени со тиогликолна киселина. Примероците се загреани со помош на електронски сноп и температурата на топење им е одредена како температура при која електронските дифракциони пикови во согласност со CdS кристалната структура ќе исчезнат. Слика 1.15. ги прикажува периметрите на решетката и температурата на топење на CdS наночестичките како функција од големината на честичките. Слика 1.15а. покажува дека параметрите на решетката на наночестичките се намалуваат линеарно со зголемување на реципрочниот радиус на честичките. Понатаму е забележано дека CdS наночестичките со површинска модификација покажуваат помала редукција во параметарот на решетката отколку оние од откриените (bare) наночестички. Зголемувањето на површинската енергија го

објаснува соодветното намалување на температурите на топење на наночестичките, како што е прикажано на слика 1.15б. Би требало да се напомене дека промената на параметарот на решетката е тешка за набљудување и станува мерна само за многу мали честички. Во поглавје 3, параметрите на решетката на наночестичките главно беше откриено дека имаат кристална структура и исти параметри на решетките како и оние на крупните материјали.



Слика 1.15. а) Параметар на решетката на CdS нанокристали како функција од реципрочниот радиус на честичката,  $R$ .  $\Delta$ : точките од откриените (bare) нанокристали, испрекинатите линии за откриените нанокристали добиени со површинско затегање од 2,50 N/m., точките од киселински покриените со тиогликолна киселина нанокристали, цврстата линија добиена со површинско затегање од 1,74 N/m. б) Зависност на големината на CdS нанокристалите од точката на топење, и + : тиофенил или тиогликолно киселински-покриени нанокристали одредени со помош на исчезнувањето на електронската дифракција.  $\nabla$ : одредени со набљудување на промената во темното поле на единечна CdS честичка [4].

Промената во кристалната структура може да настане кога димензиите на материјалот се изразито мали. На пример, пронајдено е дека кристалната структура на BaTiO<sub>3</sub> се менува со големината на честичките на собна температура. Слика 1.16. ја прикажува зависноста на параметарот на решетката во однос на средната големина на честичките. При големини на зрното поголеми од 1,5  $\mu m$ , параметарскиот однос на параметрите на решетката,  $c/a - 1 = 1,02\%$ , додека при големини на зрното помали од 1,5  $\mu m$ , тетрагоналната дисторзија на BaTiO<sub>3</sub> елементарната ќелија се намалува на собна температура на  $c/a - 1 = 1\%$ . Мошне интересно е да се набљудува дека фазна промена од тетрагонална во псевдокубна (ромбоидна структура која е приближно кубна) постепено зазема место, како што е прикажано на слика 1.16.

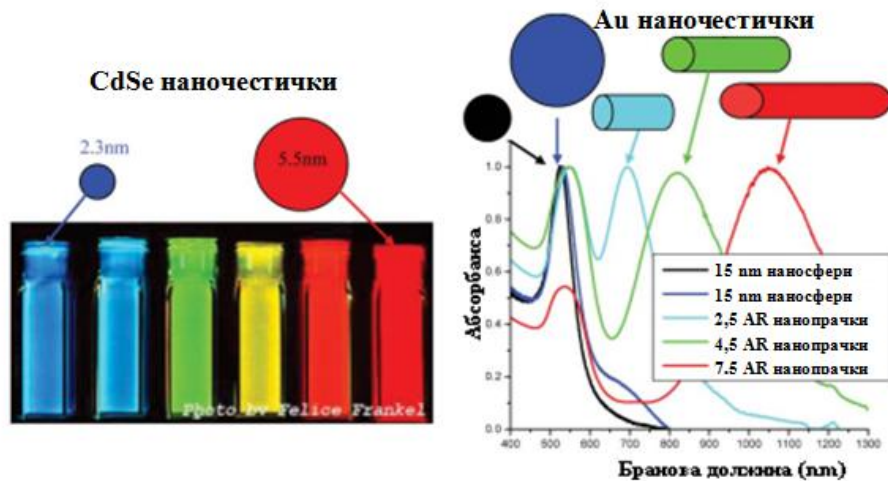


Слика 1.16. Зависноста на односот на константата на решетката на тетрагонален  $\text{BaTiO}_3$  од просечната големина на честичката [4].

### 1.8.2. Оптички својства

Една од повеќето фасцинантни и корисни карактеристики на наноматеријалите се нивните оптички својства. Примената на основа на оптичките својства на наноматеријалите е вклучена во оптичките детектори, ласерите, сензорите, снимање/сликање (imaging), флуоресцентните и фосфоресцентните материјали, екраните, соларните ќелии, фотокатализата, фотоелектрохемијата и биомедицината.

Оптичките својства на наноматеријалите зависат од параметрите, како што се карактеристичната големина, обликот, површинските карактеристики и други варијабли вклучувајќи ги допингувањето и интеракцијата со околната средина или други наноструктури. Исто така, обликот може да има драматично влијание на оптичките својства на наноматеријалите. Слика 1.17 дава ја прикажува разликата во оптичките својства на метални и полупроводнички наночестички. Со  $\text{CdSe}$  полупроводничките наночестички, едноставна промена во големината ги менува оптичките својства на наночестичките. При набљудување на различни примероци од златни наносфери како на слика 1.17, кога металните наночестички се зголемуваат, нивните оптички својства незначително се менуваат. Меѓутоа, кога имаме случај на анизотропност на наночестичките, како што е растот на наностапчиња, доаѓа до драматична промена на оптичките својства на наночестичките.



Слика 1.17. Флуоресцентна емисија од (CdSe) ZnS квантни точки со разни големини и спектарот на апсорпција на разни големини и облици на наночестички [1].

### 1.8.3. Електрични својства

„Електричните својства на наночестичките“ дискутира за фундаментите на електричната спроводливост во наноцевчиња и наностапчиња, јаглеродните наноцевчиња, фотоспроводливоста на наножицките, електричната спроводливост на нанокмпозитите итн. Еден интересен метод кој може да се искористи за да се демонстрираат чекорите на спроводливоста е механичкото истанчување на наножицка и мерење на електричната струја при константно применет напон. Важниот заклучок овде е дека со намалување на дијаметарот на жицката, бројот на електронски бранови облици кои придонесуваат за електричната спроводливост значително се намалува при точно определени квантизирани чекори.



Слика 1.18. Електрично однесување на наноцевки [1].

Во електричната спроводливост на јаглеродните наноцевчиња набљудуван е само еден електронски бранов облик кој ја пренесува електричната струја. При различни должини и ориентации на јаглеродните наноцевчиња, тие ја допираат површината на



живата при различни времиња, со што може да се добијат два сета на информации: (I) за влијанието на должината на јаглеродните наноцевчиња на отпорот, и (II) отпорот на различните наноцевчиња. При различна должина на наноцевчињата, со зголемувањето на протрузијата (издаденоста) на снопот од влакна се зголемува и бројот на јаглеродните наноцевчиња кои ќе ја допираат површината на капката од жива и ќе помогнат на транспортот на електрична струја.

#### **1.8.4. Механички својства**

„Механичките својства на наноматеријалите“ се однесуваат на крупните метални и керамички материјали, влијанието на порозноста, влијанието на големината на зрното, суперпластичноста, наполнети полимерни композити, полимерни нанокомпозити наполнети со честички, полимерни нанокомпозити наполнети со плочки (platelets), композити на база на јаглеродни наноцевчиња. Дискусијата за механичките својства на наноматеријалите до одредена мера е само од прилично основен интерес, а причина за тоа е поради проблематичноста да се произведат макроскопски тела со висока густина и големина на зрно во опсег помал од 100 nm. Меѓутоа, два материјала, при што ниту еден од нив не е произведен со пресување или синтерување, со нивното несомнено достигнување на индустриска важност ќе привлечат многу поголем интерес.

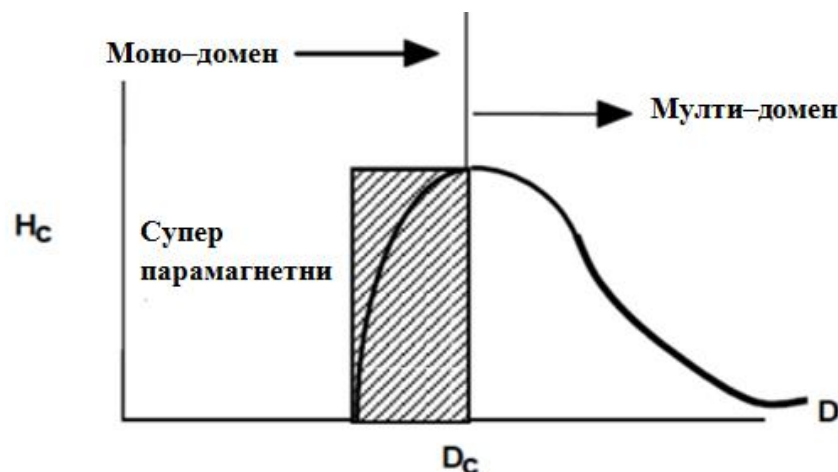
Овие материјали се полимери што содржат наночестички или наноцевчиња, кои им ги подобруваат нивните својства, и неколку пластично деформирани метали, кои покажуваат неверојатни (зачудувачки) својства. Меѓутоа, поради нивната поголема големина на зрно, последниве генерално не се прифатени како наноматеријали. Експерименталните проучувања на механичките својства на крупните наноматеријали главно се ограничени поради општите експериментални проблеми во добивањето на примероци со точно дефинирана големина на зрно и порозност. Поради тоа, одредувањето на примерокот и молекуларно динамичките проучувања се од главно значење за разбирање на механичките својства на овие материјали.

Полнењето, т.е. зајакнувањето на полимери со наночестички или наностапчиња, респективно, води до значајни подобрувања во нивните механички својства. Таквите подобрувања многу зависат од типот на полнителот и од начинот на кој е спроведено полнењето. Последната точка е од специјално значење, бидејќи при полнењето може да се изгуби која било одредена предност на полнителот од наносуспензија доколку пополнувачот формира агрегати, со што ќе се добијат (имитираат) големите честички. На база на полимери суспензионо-наполнетите нанокомпозити покажуваат широк спектар на недостатоци во цврстините и крутоста. Ова зависи од обликот на полнителот, честичките или плочките (platelets), и од степенот на агломерација. Во оваа група на материјали, полимерите пополнети со силикатни плочки имаат најдобри механички својства и имаат најголемо економско значење. Колку поголеми се честичките на полнителот или агломератот, се добиваат послаби својства. И покрај тоа, во однос на потенцијалот најдобри композити се оние кои се пополнети со нановлакна или наноцевчиња, при што искуството покажало дека понекогаш таквите композити имаат најмала дуктилноста (пластичноста). Од друга страна, со користење на јаглеродни

наноцевчиња можно е да се произведат композитни влакна со екстремно висока цврстина и крутост кои се за восхит. Понеѓу највосхитувачките нанокомпозити се полимер-керамичките нанокомпозити, каде што керамичката фаза е со плочест облик. Овој тип на композит се наоѓа во природата, го има и во структурата на коските, се состои од кристализирани минерални плочки тенки само неколку нанометри кои се поврзани заедно со колаген како матрица. Композитите кои се составени од полимерна матрица и дефолирани филосиликати покажуваат одлични механички и термички својства.

### 1.8.5. Магнетни својства

Златото и платината како крупни материјали се немагнетни, но кога се со наноголемина тие се магнетни. Површинските атоми не само што се различни од атомите на крупните цврсти материјали, туку, исто така, може да бидат и модифицирани при интеракција со други хемиски спации, тоа е со покривање (capping) на наночестичките. Овој феномен отвора можности да се модифицираат физичките својства на наночестичките со нивно покривање со помош на соодветни молекули. Всушност, би било можно неферомагнетните крупни материјали да се однесуваат како феромагнетни кога ќе бидат подготвени во наноразмери. Може да се добијат магнетни наночестички од Pd, Pt и изненадувачкиот случај на Au (златото е дијамагнетно во крупните материјали) од немагнетни крупни материјали. Во случајот со Pt и Pd, феромагнетизмот доаѓа поради структурните промени кои се поврзани со влијанието на големината.



Сл. 1.19. Магнетни својства на наноструктурни материјали [1]

Сепак, златните наночестички стануваат феромагнетни кога ќе бидат покриени со соодветни молекули: локализираниот полнеж на површината на честичката го зголемува феромагнетното однесување.

Површината и јадрото (средиштето – core) на Au наночестичките со 2 nm дијаметар покажуваат феромагнетен и парамагнетен карактер, респективно. Големите спин-орбитни парови на овие благородни метали може да доведат до голема анизотропија и поради тоа покажуваат високи температури на подредување (ordering). Уште поизненадувачки, перманентниот магнетизам е забележан до собна температура за тиол-покриени Au наночестички. За наночестички со големина под 2 nm локализираните носители се наоѓаат во 5d врската. Крупните цврсти (Au) материјали имаат екстремно мала густина и стануваат дијамагнетни, исто како и во случајот за откриените Au наночестички. Оваа забелешка укажува дека со модифицирање на d-врзаната структура со хемиско поврзување може да се индуцира феромагнетизам како што е карактеристично за металните кластери.

## **1.9. Примена на наноматеријалите**

Наноматеријалите имаат широк спектар на примена во полето на електрониката, горивните ќелии, акумулаторите, земјоделството, индустријата за храна, медицината итн... Евидентно е дека наноматеријалите ги потиснуваат нивните конвенционални копии, бидејќи наноматеријалите имаат супериорни хемиски, физички и механички својства, како и поради нивната исклучителна способност за обликување.

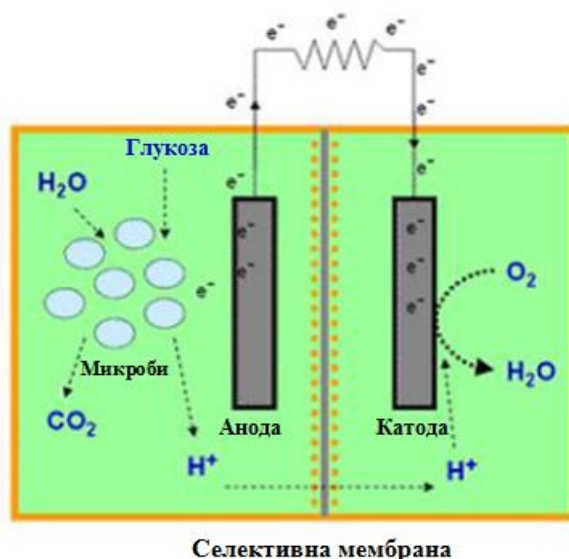
### **1.9.1. Горивни ќелии**

Ќелијата за согорување претставува уред за електрохемиска претворба на енергијата, при што таа служи за претворање на хемиската енергија од горивото (на анодната страна) и оксиданс (на катодната страна) директно во електрицитет. Срцето на ќелијата за согорување се електродите. Перформансите на електродите од ќелијата за согорување може да бидат оптимизирани на два начина: со подобрување на физичката структура и со користење на поактивен електрокатализатор. Добрата структура на електродата мора да обезбеди доволна голема површина, да обезбеди максимален контакт на катализаторот, гасот реактант и електролитот, олеснет транспорт на гасот и да обезбеди добра електрична спорводливост. На овој начин структурата ќе може да ги минимизира загубите.

### **1.9.2. Јаглородни наноцевки микробиолошки горивни ќелии**

Микробиолошката горивна ќелија претставува уред во кој бактеријата го консумира водено-растворливиот отпад, како што е шеќерот, скробот и алкохолите и на тој начин произведува електрицитет и плус ја прочистува водата. Оваа технологија ќе овозможи генерирање електрицитет со истовремено третирање на отпадните води од индустријата или домаќинствата. Микробиолошката горивна ќелија може да ги претвори различните јаглехидрати и комплексни супстрати кои се присутни во отпадните води во извор на електрицитет. Ефикасниот електронски трансфер помеѓу микроорганизмите и анодата од микробиолошката ќелија игра главна улога во перформансите на горивната ќелија.

Органските молекули кои се присутни во отпадната вода содржат одредено количество хемиска енергија, која се ослободува при нивното конвертирање до поедноставни молекули како  $\text{CO}_2$ . Според тоа, микробиолошката горивна ќелија претставува уред кој ја конвертира хемиската енергија која е присутна во водено-растворливиот отпад во електрична енергија со помош на каталитичките реакции на микроорганизмите.



Слика 1.19. Шематска претстава на микробиолошка горивна ќелија [1].

Јаглеродните наноцевчиња (CNT) имаат хемиска стабилност, добри механички својства и голема површина, што ги прави идеални за дизајнирање сензори благодарение нивната структурна поврзаност (network) што обезбедува многу голема површина. Благодарение на тоа што јаглеродните наноцевчиња се погодна потпора за создавање на ќелијата, електродите или микробиолошките горивни ќелии може да се изградат користејќи CNT. Поради тридимензионалната градба и зголемената електродна површина за навлегување на создадениот медиум, бактеријата може да расте, да се размножува и да биде имобилизирана. Повеќесидните CNT скелиња може да понудат самоподдржувачка структура со голема површина низ која бактеријата која создава водород може слободно да расте и да се размножува. Исто така, CNTs и MWCNT се декларирани дека се биокompatibilни за разни еукариотни ќелии. Ефикасното размножување на бактеријата која создава водород низ електроспроводно скеле од CNT може да ги формира основите за потенцијална примена, како што е примерот со електродите во MFC што овозможуваат ефикасни перформанси.

### 1.9.3. Катализа

Со поголемата површина која е достапна со копиите од наноматеријали, нанокатализата се стреми кон извоноредна површинска активност. На пример, брзината на реагирањето на наноалуминиум може да се зголеми до таа мера, па поради тоа се користи како цврсто гориво во ракетниот погон, а, од друга страна, крупниот алуминиум има широка примена за изработка на различен прибор. Наноалуминиумот е

високореактивен и ја задоволува потребната доверба за испраќање на товар во вселената. На ист начин, катализаторите кои ја забрзуваат или ја забавуваат брзината на реакцијата се зависни од површинската активност и можат многу добро да се употребат во управувањето со процесот на контрола на брзината на реакцијата.

#### **1.9.4. Фосфоресцентни супстанции за телевизори со висока резолуција**

Резолуцијата на телевизорот или мониторот многу зависи од големината на пикселите. Овие пиксели во суштина се создадени од материјали кои се нарекуваат „(phosphors) - луминисцентен материјал“, кој свети/жари кога ќе биде погоден со струја од електрони во внатрешноста на мониторот со катодна цевка (CRT). Резолуцијата се подобрува со редуцирање на големината на пикселот или на луминисцентниот материјал. Нанокристалните цинк селенид, цинк сулфид, кадмиум сулфид и олово телурид синтетизирани со сол-гел техниките спаѓаат во кандидатите за подобрување на резолуцијата на мониторите. Со примената на нанолуминесцентните (nanophosphors) материјали е предвидено дека ќе се намали цената на чинење на овие екрани, како и дека ќе се овозможи телевизорите со висока резолуција (HDTVs) и персоналните компјутери да бидат достапни за купување.



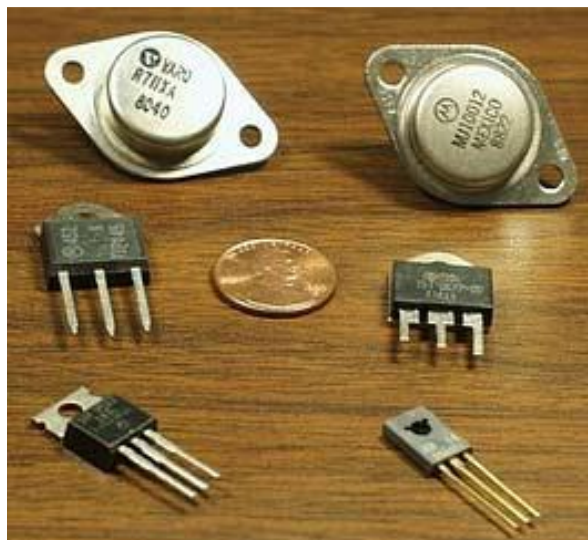
#### **1.9.5. Следна генерација на компјутерски чипови**

Микроелектронската индустрија дава приоритет на минијатуризацијата, при што струјните кола (како што се транзисторите, отпорниците и кондензаторите) се намалени во големина. Со достигнување значителна редуција на нивната големина, микропроцесорите, кои се составени од овие компоненти, може да работат многу побрзо и со тоа може да се извршат пресметки со далеку поголеми брзини. Меѓутоа, постојат неколку технолошки препреки при овие напредоци, во кои спаѓаат: недостигот од многу

ситни (нано) прекурсори за изработка на овие компоненти, слабото ослободување од огромното количество топлина создадена од овие микропроцесори при нивната работа со големи брзини, краткото време при кое доаѓа до дефект (слаба постојаност) итн. Наноматеријалите ѝ помагаат на индустријата да ги надмине овие бариери со тоа што ги снабдува производителите со нанокристални почетни материјали, ултрависокочисти материјали, материјали со подобра топлоспроводливост, со подолг век на траење, постојани интерконекции (конекции помеѓу разни компоненти на микропроцесорите).

### **Пример:** Наножици за транзистори без спој

Транзисторите се направени толку мали за да се намали големината на електронскиот систем при негово склопување и да се направат сè помали и помали уреди, но е тешко да се создаде висококвалитетен спој. Особено, многу е тешко да се смени концентрацијата на допингувањето на материјалот на растојание пократко од околу 10 nm. Истражувачите успеале во правењето транзистор без спој кој ќе ги има скоро идеалните електрични својства. Тој има потенцијал да работи побрзо и да користи помалку енергија (напон) од кој било конвенционален транзистор кој се наоѓа на денешниот пазар. Уредот се состои од силициумова наножица во која протекува струја која е перфектно контролирана со помош на силициумова порта која е одделена од наножицата со тенок изолиран слој. Целата силиконска наножица е силно п-допингувана, со што таа станува одличен спроводник. Меѓутоа, портата е р-допингувана и нејзиното присуство има намалувачки ефект на бројот на електроните во областа на наножицата под портата. Уредот се карактеризира со близу до идеалните електрични својства, се однесува најсовршено во однос на другите транзистори без да подлежи на загуби на струја како што е случај со конвенционалните уреди, оперира побрзо и користи помалку енергија.



Слика 1.20. Силиконски наножички во транзистори без спој [1].



### 1.9.6. Елиминирање на загадувачите

Наноматеријалите поседуваат екстремно големи граници на зрна во однос на нивната големина на зрната. Според тоа, тие се многу активни во смисла на нивните хемиски, физички и механички својства. Поради нивната зголемена хемиска активност, наноматеријалите може да се користат како катализатори за да реагираат со штетните и отровни гасови, како што се јаглеродниот моноксид и азотниот оксид во автомобилските каталитички конвертори и во опремата за генерирање на енергија за да се спречи загадувањето на околината кое доаѓа од согорувањето на бензинот и јагленот.

### 1.9.7. Лосиони за заштита од сонцето

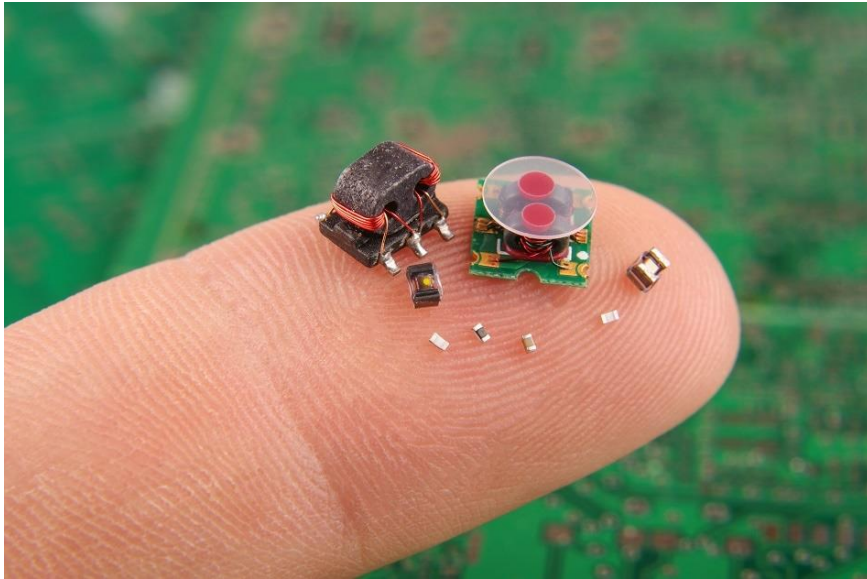
Подолгото изложување на УВ-зраците предизвикува изгореници на кожата и рак. Лосионите за заштита од сонцето содржат нано- $\text{TiO}_2$  кој обезбедува зголемување на заштитниот фактор од сонцето (SPF), а истовремено ја намалува лепливоста. Дополнителната предност на наноблокаторите ( $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ ) доаѓа поради фактот што тие штитејќи ја кожата се наоѓаат врз самата кожа и не навлегуваат во неа. На овој начин тие ефективно го блокираат УВ-зрачењето за подолг временски период. Дополнително, тие се транспарентни, ја задржуваат природната боја на кожата и функционираат подобро од конвенционалните лосиони за кожа.



Слика 1.21. Нанокоректор

### 1.9.8. Сензори

Сензорите се потпираат на големата активна површина за иницирање сигнал во моментот на промената на концентрацијата на специите, со што промената ќе биде детектирана. Инженерските монослоевы (тенки неколку ангстроми - Å) на површината на сензорите се изложени на околината, при што се користи одредена карактеристична функционалност кога ќе се осети некоја промена.



Слика 1.22. Наносензори.

### 1.10. Недостатоци на наноматеријалите

(I) Нестабилност на честичките – Задржувањето на активните метални наночестички е голем предизвик, затоа што кинетиката која е поврзана со наноматеријалите е брза, ненадејна. Со цел да се задржи наноголемината на честичките, тие се пакуваат во некои други матрици. Наноматеријалите се термодинамички метастабилни и лежат во подрачје на високоенергетски локални минимуми. Поради тоа, тие се подложни на напад и претрпуваат трансформации. Во овие недостатоци спаѓаат слабата отпорност на корозија, големата растворливост и фазните промени на наноматеријалите. Ова води кон опаѓање на својствата и задржувањето на нивната структура претставува предизвик.

(II) Ситните (нано) метални честички се однесуваат како силни експлозивни поради нивната голема површина која доаѓа во директен контакт со кислородот. Нивните егзотермни согорувања може лесно да предизвикаат експлозија.

(III) Нечистотии – Поради големата реактивност на наночестичките, својствено за нив е слободно да стапат во интеракција со нечистотиите. Притоа, пакувањето на наночестичките станува неопходно кога тие се синтетизирани во раствор (по хемиски пат). Доаѓа до појава на стабилизација на наночестичките како резултат на нереактивните специии кои ги опкружуваат реактивните наночестички. Поради тоа, овие секундарни нечистотии стануваат дел од синтетизираните наночестички и добивањето на чисти наночестички станува многу тешко. Формирањето оксиди, нитриди и други соединенија, исто така, е отежнато поради нечистата околина/опкружување за време на синтетизирањето на наночестичките. Според тоа, задржувањето на висока чистота во наночестичките може да стане предизвик кој тешко ќе се совлада.



(IV) Биолошки опасни – Наноматеријалите вообичаено се сметаат за ризични штом ќе станат транспарентни за клетките на дермисот. Токсичноста на наноматеријалите се покажува како преобладајќа благодарение на нивната голема површина и зголемената површинска активност. Се има покажано дека наноматеријалите предизвикуваат иритација и е индицирано дека може да бидат канцерогени. Доколку се инхалирани, поради нивната мала маса тие се заробуваат во белите дробови и нема начин да можат да бидат отстранети надвор од телото. Нивната интеракција со црниот дроб/крвта може, исто така, да потврди дека се опасни (иако за ова гледиште сè уште се води дебата).

(V) Потешкотии во синтезирањето, изолирањето и примената – Екстремно е тешко да се задржи големината на наночестичките штом ќе се синтетизираат во раствор. Поради тоа, наноматеријалите треба да бидат спакувани во поголеми и стабилни молекули/материјали. Според тоа, слободните наночестички е тешко да се употребат како изолирани и тие треба да бидат поврзани со секундарни средства, при што за да се искористат за одредена примена треба да се подложени на секундарни начини за изложување. Растот на зрното е неопходно присутна појава кај материјалите за време на нивната обработка. Најситните (нано) зрна имаат тенденција да прераснуваат (да се соединуваат) и да станат поголеми и стабилни зрна на повисоки температури и подолги времиња на обработка.

(VI) Рециклирање и отстранување – Не се развиени цврсто утврдени безбедни протоколи/принципи за отстранување на наноматеријалите. Резултатите од нивната токсичност сè уште се разгледуваат, а резултатите од изложените експерименти не се достапни. Поради неодреденоста поврзана со влијанието на наноматеријалите сè уште не е извршена уредна проценка за да се развијат протоколи за нивно отстранување.

## Литература

1. Arumugam Alagarasi, *Introduction to nanomaterials*, <https://nccr.iitm.ac.in/2011.pdf>, 2011,
2. Nanophase Technologies Corporation, <http://nanophase.com>, 2011.
3. M. Faraday, *Phil. Trans.* 147, 145 (1857).
4. Александар Петровски, Примена на нанокompозити од полианилин (PANI) со графен и повеќеслојни јаглеродни наноцевки (MWCNT) во сензори за детектирање на рН вредност на течна средина, докторска теза, 2017.

# Поглавје 2

## Нулти димензионални наноструктури: наночестички

Многу техники, вклучувајќи ги и top-down и bottom-up пристапите, се развиени и применети за добивање наночестички [70].

**Top-down** пристапите опфаќаат мелење или смалување, повторливо калење (термална експанзија) и литографија. Со мелењето може да се создадат наночестички со димензии кои се наоѓаат во опсег од неколку десетици до неколку стотици нанометри во дијаметар. Меѓутоа, наночестичките кои се добиени по пат на мелење имаат релативно широк опсег на распределбата на големината и разновиден облик на честичките или геометрија. Покрај тоа, тие може да содржат значително количество нечистотии кои произлегуваат од телата кои се користат за мелење (топчиња или прачки) и дефекти кои се јавуваат како резултат од самото мелење. Наночестичките кои се подготвени на овој начин најчесто се користат за добивање нанокompозити или крупни цврсти материјали кои имаат зрна во наноголемина, за кои се потребни пониски температури на синтерување. Во нанокompозитите и цврстите материјали кои имаат зрна во наноголемина нивните дефекти може да бидат подложени на жарење за време на синтерувањето, а распределбата на големината, обликот на честичките и малото количество на нечистотии се релативно занемарливи при нивното применување. Со примена на повторлив термички циклус или термална експанзија, исто така, може да разбие крупен материјал на помали делови, доколку материјалот има мала топлинска спроводливост, а голема промена на волуменот како функција од температурата. Големата промена на волуменот која е поврзана со фазна трансформација може ефективно да се искористи кај овој пристап. И покрај тоа што може да се создадат многу ситни честички ( $d < 2,5\mu\text{m}$ ), овој процес е тежок за дизајнирање, контрола и производство на посакуваната големина и облик на честичката. Исто така, ограничен е само за материјали кои имаат слаба топлинска спроводливост, но голема волуменска промена [1,2].

**Bottom-up** пристапите се далеку попопуларни и досега се развиени многу методи за добивање наночестички по овој пристап. На пример, наночестички се добиени по пат

на хомогена нуклеација од течност или пареа или со хетерогена нуклеација на супстрати. Наночестички или квантни точки, исто така, може да бидат приготвени со фазна сегрегација по пат на жарење на соодветно дизајнирани цврсти материјали при повисоки температури. Наночестички може да бидат добиени и со ограничување на хемиските реакции, процесите на нуклеација и раст во мал простор, како што се мицелите. Разните методи или техники за добивање наночестички може да бидат групирани во две категории: пристап со термодинамичка рамнотежа и кинетички пристап. Во термодинамичкиот пристап процесот на добивање се состои од:

- (1) генерирање на презаситеност,
- (2) нуклеација и
- (3) последователен раст.

Кај кинетичкиот пристап, формирањето на наночестичките е постигнато или со лимитирање на количеството на прекурсорите кои се достапни за раст, како што се применува во епитаксијалниот раст од молекуларен сноп, или со ограничување на процесот во лимитиран простор, како што е синтезата на аеросоли или синтеза на мицели. Во ова поглавје вниманието ќе биде фокусирано главно на добивањето наночестички со пристапот на термодинамичка рамнотежа. Меѓутоа, некои типични кинетички пристапи, како што се микроемулзијата, аеросол пиролизата и депозицијата во шаблон, исто така, ќе бидат истакнати. За пристапот со термодинамичка рамнотежа, во ова поглавје ќе биде земено добивањето на наночестички од раствори како пример за да се прикажат основните барања и разгледувања, сепак, фундаментите и принципите може да се применат на останатите системи без или со минимални модификации.

За производството на наночестички малите димензии не претставуваат единствен услов. За која било практична примена, процесните услови треба да бидат контролирани на таков начин при што добиените наночестички треба да ги поседуваат следниве карактеристики:

- (1) идентична големина на сите честички (исто така, наречени едноразмерни или со еднаква распределба на големината),
- (2) идентичен облик или морфологија,
- (3) ист хемиски состав и кристална структура кои се посакувани помеѓу различните честички и во рамките на индивидуалните честички. На пример, треба да е еднаков составот на јадрото и површината на една честичка и
- (4) индивидуално дисперзирани или монодисперзирани, т.е. да нема агломерација. Доколку се јавува агломерација, наночестичките треба да бидат веднаш редисперзибилни.

Наночестичките кои ќе бидат дискутирани во ова поглавје вклучуваат монокристални, поликристални и аморфни честички кои ги поседуваат сите можни форми, како што се сфери, коцки и плочки. Главно, карактеристичната димензија на честичките не е поголема од неколку стотици нанометри, најчесто е помала од двесте нанометри. Доколку наночестичките се монокристални, тие најчесто се наречени нанокристали. Кога карактеристичната димензија на наночестичките е доволно мала и кога се набљудуваат квантните ефекти, вообичаен термин за да се опише таквиот тип на наночестички е квантни точки.

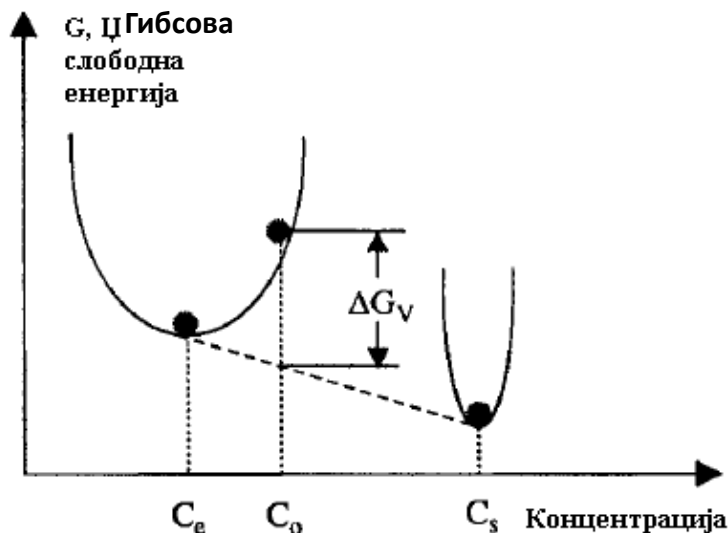
## **2.1. Наночестички добиени по пат на хомогена нуклеација**

За формирањето наночестички со хомогена нуклеација мора да биде создадено презаситување на честичките кои растат. Намалувањето на температурата на една смеша во рамнотежа, како што е заситениот раствор, би водело кон презаситување. Формирањето метални квантни точки во стаклена матрица по пат на жарење при средни (умерени) температури е добар пример за овој пристап. Друг метод е да се генерира презаситување по пат на *in situ* хемиски реакции со претворање на растворливи хемикалии во помалку растворливи хемикалии. На пример, полупроводничките наночестички вообичаено се синтетизирани по пат на пиролиза на органометални прекурсори. Наночестичките може да бидат добиени по пат на хомогена нуклеација во три медиуми: течен, гасен и цврст медиум; сепак, фундаментите на процесите на нуклеацијата и последователен раст во суштина се исти.

### **2.1.1. Основи на хомогената нуклеација**

Кога концентрацијата на растворената супстанција во растворот ќе ја надмине рамнотежната растворливост или температурата ќе се намали под точката при која се одвива фазна трансформација доаѓа до појавување на нова фаза. Ќе го разгледаме случајот на хомогена нуклеација на цврста фаза од презаситен раствор.

Раствор со растворена супстанција која ја надминува растворливоста или презаситеноста поседува голема Гибсова слободна енергија; вкупната енергија на системот ќе биде намалена со сегрегирање на растворената супстанција од растворот. Слика 2.1. претставува шематски приказ на намалувањето на вкупната Гибсова слободна енергија на презаситен раствор со формирање цврста фаза и задржување на рамнотежната концентрација на растворот.



Слика 2.1. Шематски приказ на намалувањето на вкупната Гибсова слободна енергија на презасистен раствор со формирање цврста фаза и задржување на рамнотежната концентрација на растворот.

Ова намалување на Гибсовата слободна енергија е движечка сила за нуклеацијата и за растот и зависи од концентрацијата на растворената супстанција:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln(C/C_0) = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (2.1)$$

каде  $C$  е концентрацијата на растворената супстанција,  $C_0$  претставува рамнотежната концентрација или растворливост,  $k$  е Болцмановата константа,  $T$  е температурата,  $\Omega$  е атомскиот волумен и  $\sigma$  е презаситеноста која е дефинирана со  $(C - C_0)/C_0$ . Без презаситување (т.е.  $\sigma = 0$ ),  $\Delta G_v$  е нула и нема да дојде до појава на нуклеација. Земајќи сферичен нуклеус со радиус  $r$ , промената на Гибсовата слободна енергија или волуменската енергија,  $\Delta\mu_v$ , може да биде опишана како:

$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.2)$$

Меѓутоа, ова намалување на енергијата е спротивно урамнотежено/балансирано со воведување на површинската енергија, придружено со формирањето на новата фаза. Ова резултира во едно зголемување на површинската енергија,  $\Delta\mu_s$ , на системот:

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.3)$$

каде  $\gamma$  е површинската енергија по единица површина. Вкупната промена на хемискиот потенцијал за формирањето на нуклеусот,  $\Delta G$ , е дадена со равенството:

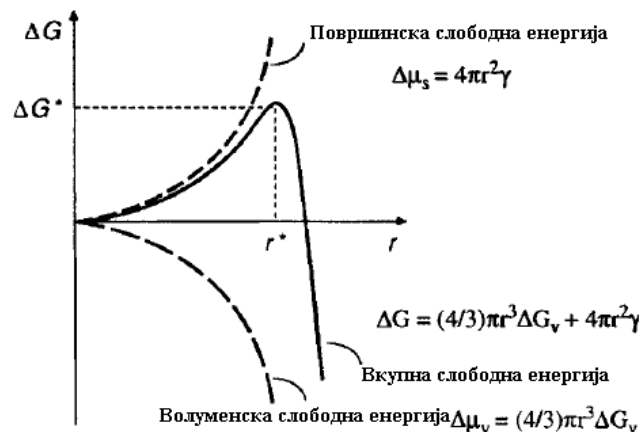
$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.4)$$

Слика 2.2 шематски ја прикажува промената на волуменската слободна енергија,  $\Delta\mu_v$ , површинската слободна енергија,  $\Delta\mu_s$ , и вкупната слободна енергија,  $\Delta G$ , како функција од радиусот на нуклеусот. Од оваа слика лесно може да се види дека новоформираните нуклеуси се стабилни само кога нивниот радиус ќе ја надмине критичната големина,  $r^*$ . Нуклеус кој е помал од  $r^*$  ќе се раствори во растворот за да ја намали целокупната слободна енергија, додека нуклеус кој е поголем од  $r^*$  ќе биде стабилен, ќе го продолжи својот раст и ќе стане поголем. При критична големина  $r = r^*$ ,  $d\Delta G/dr = 0$  и критичната големина,  $r^*$ , и критичната енергија,  $\Delta G^*$ , се дефинирани со следниве равенства:

$$r^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.5)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad (2.6)$$

$\Delta G^*$  е енергетската бариера која процесот на нуклеација мора да ја надмине и  $r^*$  претставува минималната големина на стабилен сферичен нуклеус. Горната дискусија е заснована на презаситен раствор; меѓутоа, сите концепти може да бидат генерализирани за презаситена пара и подладен гас или течност.



Слика 2.2. Шематски приказ на промената на волуменската слободна енергија,  $\Delta\mu_v$ , површинската слободна енергија,  $\Delta\mu_s$ , и вкупната слободна енергија,  $\Delta G$ , како функција од радиусот на нуклеусот.

Во синтезата и подготовката на наночестичките или квантните точки со нуклеација од презаситен раствор или параа, критичната големина ја претставува границата на тоа колку мали наночестички може да се добијат. За да се намали критичната големина и слободната енергија, потребно е да се зголеми промената на Гибсовата слободна енергија,  $\Delta G_v$ , и да се намали површинската енергија на новата фаза,  $\gamma$ . Равенката (2.1) укажува дека  $\Delta G_v$  може значително да биде зголемена со зголемување

на презаситувањето,  $\sigma$ , за даден систем. На слика 2.2 е извршена споредба на критичните големини и критичните слободни енергии на три сферични нуклеуси со различни вредности за презаситување, кои се зголемуваат со намалување на температурата. Температурата, исто така, може да влијае на површинската енергија. Површинската енергија на цврст нуклеус може да се промени многу повеќе во близина до температурата на втрднување. Другите можности вклучуваат: (1) користење различен растворувач, (2) адитиви во растворот и (3) инкорпорирање на нечистотии во цврстата фаза, во случај кога другите услови не се компромитирани.

Брзината на нуклеација по единица волумен и по единица време,  $R_N$ , е пропорционална на

(1) веројатноста (дека ќе дојде до формирање на нуклеус/зародиш),  $P$ , дека постои термодинамичка флукуација на критичната слободна енергија,  $\Delta G^*$ , која е дадена со равенството:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.7)$$

(2) бројот на растечките специи по единица волумен,  $n$ , кои може да се искористат како центри за нуклеација (во хомогената нуклеација, овој број е еднаков на почетната концентрација,  $C_0$ ), и (3) успешната фреквентност на премин на растечките специи,  $\Gamma$ , од едно до друго место, која е дадена со равенството:

$$\Gamma = \frac{kT}{3\pi\lambda^3\eta} \quad (2.8)$$

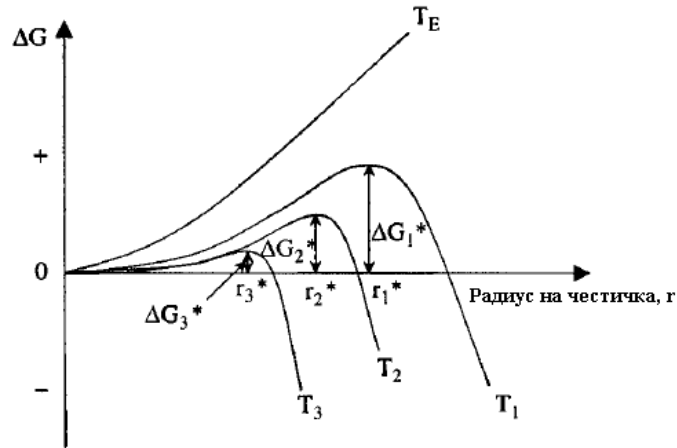
каде  $\lambda$  го претставува дијаметарот на растечките специи и  $\eta$  е вискозноста на растворот.

**$T_E > T_1 > T_2 > T_3$ , каде  $T_E$  претставува рамнотежна температура.**

Па брзината на нуклеација  $R_N$  може да биде напишана како:

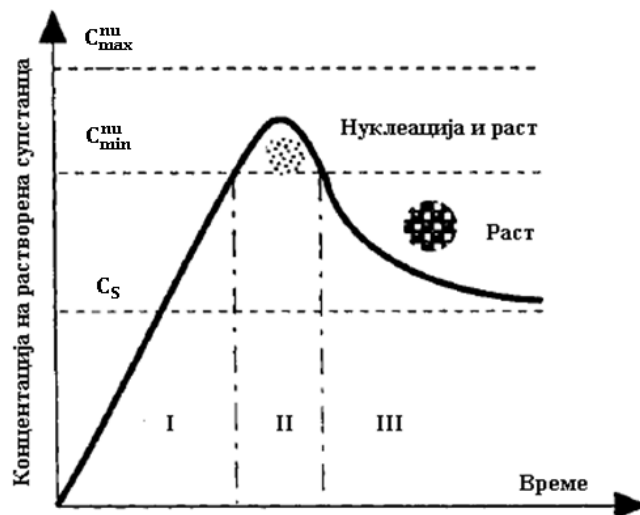
$$R_N = nP\Gamma = \left\{\frac{C_0 kT}{3\pi\lambda^3\eta}\right\} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.9)$$

Ова равенство укажува дека високата почетна концентрација или презаситување (а како резултат на тоа и големиот број места за нуклеација), малата вискозност и ниската критична енергетска бариера го фаворизираат формирањето на голем број зародиши (нуклеуси). За дадена концентрација на една растворена супстанција во раствор големиот број на зародиши значи зародиши со помала големина.



Слика 2.3. Влијанието на температурата на критичната големина и критичната слободна енергија на три сферични нуклеуси. Презаситувањето се зголемува со намалувањето на температурата, а површинската енергија, исто така, се менува со промената на температурата.

Слика 2.3 шематски ги прикажува процесите на нуклеација и последователен раст [3]. Кога концентрацијата на растворената супстанција се зголемува како функција од времето, до појава на нуклеација нема да дојде дури и над рамнотежната растворливост. Нуклеација настанува само кога презаситувањето ќе достигне одредена вредност над растворливоста, која соодветствува со енергетската бариера која беше дефинирана со равенката (2.6) за формирањето нуклеуси.

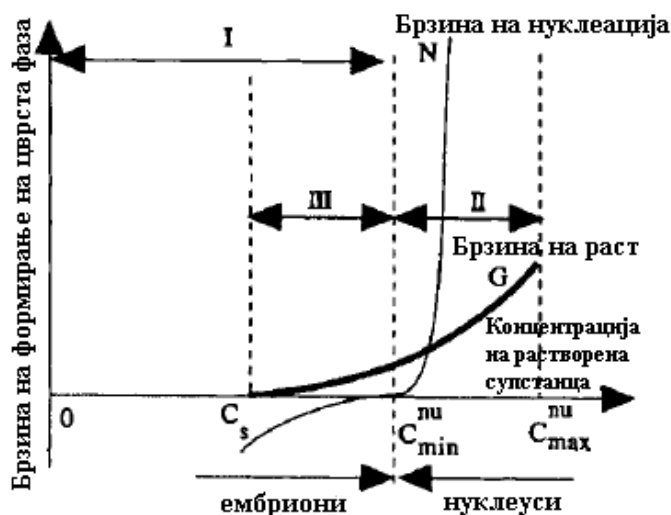


Слика 2.4. Шематски приказ на процесите на нуклеација и последователен раст [3].

По почетната/првичната нуклеација се намалува концентрацијата или презаситувањето на растечките спeции и се намалува промената на Гибсовата слободна енергија. Кога концентрацијата ќе се намали под оваа карактеристична концентрација, која кореспондира на критичната енергија, нема повеќе да се формираат нуклеуси, додека растот ќе продолжи сè додека концентрацијата на растечките честички не ја



достигне рамнотежната концентрација или растворливост. Слика 2.4 шематски ги прикажува, од малку поразлична гледна точка, односите помеѓу брзината на нуклеација, брзината на раст и концентрацијата на растечките специи [3].



Слика 2.5. Шематски приказ на, од малку поразличен аспект, односите помеѓу брзините на нуклеација, брзината на раст и концентрацијата на растечките специи [3].

Кога концентрацијата на растечките специи се зголемува над рамнотежната концентрација, првично нема да постои нуклеација. Меѓутоа, нуклеација настанува кога концентрацијата ќе го достигне минимално заситување потребно за да се надмине критичната енергетска бариера. Со натамошно зголемување на концентрацијата и брзината на нуклеација многу брзо ќе се зголемува. Иако процесот на раст не може да се одвива кога не постои зародиш, брзината на раст е над нула за концентрација која е поголема од нејзината рамнотежна растворливост. Откако ќе се формира зародиш/нуклеус, истовремено доаѓа до појава на раст. Над минималната концентрација, нуклеацијата и растот се нераздвојни – паралелни процеси; овие два процеса продолжуваат да се одвиваат при различни брзини.

За добивањето наночестички со униформна распределба на големината, најдобро е сите зародиши да се формирани истовремено. Во овој случај, сите зародиши најверојатно ќе имаат иста или слична големина, бидејќи тие се формирани под исти услови. Притоа, сите зародиши ќе имаат еднаков последователен раст. Како резултат на тоа, може да се добијат наночестички со иста големина. Затоа, пожелно е да дојде до појава на нуклеација во многу краток временски период. Во практиката, за да се постигне брза нуклеација, концентрацијата на растечките специи нагло се зголемува до многу големо презаситување и потоа брзо се доведува до минималната концентрација која е потребна за нуклеација. Под оваа концентрација не се формираат нови зародиши (нуклеуси), додека постоечките зародиши продолжуваат да растат сè додека концентрацијата на растечките специи не се намали до рамнотежната концентрација. Распределбата на големината на наночестичките може да биде дополнително променета

во понатамошниот процес на раст. Распределбата на големината на почетните зародоши може да се зголеми или да се намали во зависност од кинетиката на понатамошниот процес на раст. Формирањето на наночестички со иста големина може да се постигне доколку соодветно е контролиран процесот на раст.

## 2.2 Понатамошен раст на зародиши (нуклеуси)

Распределбата на големината на наночестичките е зависна од последователниот процес на раст на зародишите. Процесот на раст на зародиши вклучува повеќе чекори: (1) создавање на растечките специи, (2) дифузија на растечките специи од крупниот материјал кон површината на која се одвива растот, (3) адсорпција на растечките специи на површината на која се одвива растот и (4) раст на површината по пат на неповратно инкорпорирање (здружување) на растечките специи на цврстата површина. Овие чекори може понатаму да бидат групирани во два процеса. Обезбедувањето на растечките специи до површината на која се одвива растот се нарекува дифузија, додека здружувањето на растечките специи кои се адсорбирани на површината на која се одвива растот во една цврста структура се нарекува раст. Дифузиски лимитираниот раст ќе резултира во различна распределба на големината на наночестичките во споредба со онаа кај процесот на лимитирачки раст (каде најбавен стадиум е растот).

### 2.2.1 Дифузиски контролиран раст

Кога концентрацијата на растечките специи ќе се намали под минималната концентрација која е потребна за нуклеација, нуклеацијата престанува, додека растот продолжува. Доколку процесот на раст е контролиран од дифундирањето на растечките специи, од подалечниот раствор кон површината на честичката, брзината на раст ќе биде [4]:

$$dr/dt = D(C - C_s) \frac{V_m}{r} \quad (2.10)$$

каде  $r$  е радиусот на сферичниот нуклеус,  $D$  е дифузискиот коефициент на растечките специи,  $C$  е концентрацијата на растечките специи во подалечниот раствор,  $C_s$  е концентрацијата на растечките специи на површината од цврсти честички и  $V_m$  е моларниот волумен на нуклеусот, слика 2.6. Со решавање на оваа диференцијална равенка и претпоставувајќи дека почетната големина на нуклеусот,  $r_0$ , и промената на концентрацијата во подалечниот раствор може да се занемарат, ќе добиеме:

$$r^2 = 2D(C - C_s)V_m t + r_0^2 \quad (2.11)$$

или

$$r^2 = k_D t + r_0^2 \quad (2.12)$$

каде,  $k_D = 2D(C - C_s)V_m$ . За две честички со почетна разлика во радиусите,  $\delta r_0$ , разликата во радиусите,  $\delta r$ , ќе се намалува со зголемувањето на времето или со растењето на честичките во сè поголеми честички, според следнава равенката:

$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{r} \quad (2.13)$$

Комбинирајќи со равенката (2.12), имаме:

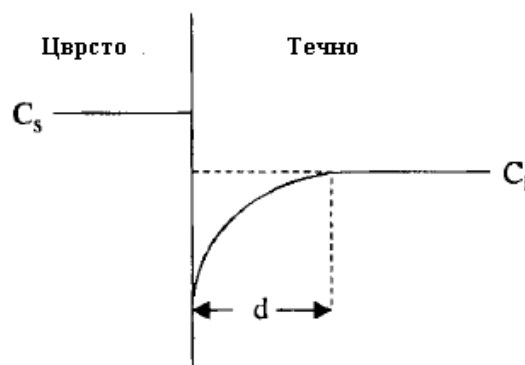
$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{\sqrt{k_D t + r_0^2}} \quad (2.14)$$

Двете равенства (2.13) и (2.14) укажуваат дека разликата во радиусите се намалува со зголемувањето на радиусот на нуклеусите и со продолженото време на раст. Дифузиски контролираниот раст помага за формирање честички со иста големина.

### 2.2.2 Раст контролиран од површинскиот процес

Кога дифузијата на растечките специи од подалечениот раствор до површината на која се одвива растот е доволно брза, т.е. концентрацијата на површината е иста како концентрацијата во подалечениот раствор како што е прикажано со испрекината линија на слика 2.6, брзината на раст е контролирана од процесот кој се одвива на површината.

Постојат два механизма за површинскиот процес на раст: мононуклеусен раст и полинуклеусен раст. При мононуклеусниот раст, растот се движи слој по слој; растечките специи се инкорпорирани во еден слој и продолжуваат до друг слој само во случај кога е завршен растот на претходниот слој.



Слика 2.6. Шематски дијаграм на концентрацискиот профил на распределбата на легираната компонента или примесите низ меѓуповршината цврсто-течно, прикажувајќи го создавањето на осиромашување на граничниот слој во течната фаза.

Постои доволно време за растечките специи да дифундираат на површината. Според тоа, брзината на раст е пропорционална на површината [4]:

$$\frac{dr}{dt} = k_m r^2 \quad (2.15)$$

каде  $k_m$  е константата на пропорционалност, која зависи од концентрацијата на растечките специи. Со решавање на горното равенство, за брзината на раст се добива:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - k_m t \quad (2.16)$$

Разликата во радиусите се зголемува со зголемувањето на радиусот на нуклеусите:

$$\delta r = r^2 \frac{\delta r_0}{r_0^2} \quad (2.17)$$

Со заменување на равенката (2.16) во равенката (2.17) се добива:

$$\delta r = \frac{\delta r_0}{(1 - k_m r_0 t)^2} \quad (2.18)$$

каде  $k_m r_0 t < 1$ . Овој граничен услов е изведен од равенката (3.16) и значи дека радиусот не е бесконечно голем, т.е.  $r < \infty$ . Равенката (2.18) покажува дека разликата во радиусите се зголемува со продолженото време на раст. Очигледно е дека овој механизам на раст не го фаворизира добивањето честички со иста големина.

За време на полинуклеусниот раст, кој се јавува кога концентрацијата на површината е многу голема, површинскиот процес е толку брз при што растот на вториот слој започнува пред да биде завршен растот на првиот слој. Брзината на раст на честичките е независна од големината на честичката или времето [5], т.е. брзината на раст е константна:

$$\frac{dr}{dt} = k_p \quad (2.19)$$

Каде  $k_p$  е константа која е зависна само од температурата. Според тоа, честичките ќе растат линеарно со времето:

$$r = k_p t + r_0 \quad (2.20)$$

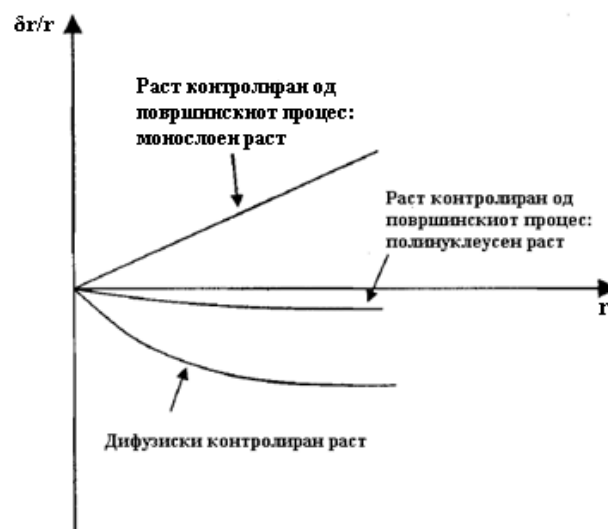
Релативната разлика во радиусите останува константна независно од времето на раст и од апсолутната големина на честичката:

$$\delta r = \delta r_0 \quad (2.21)$$

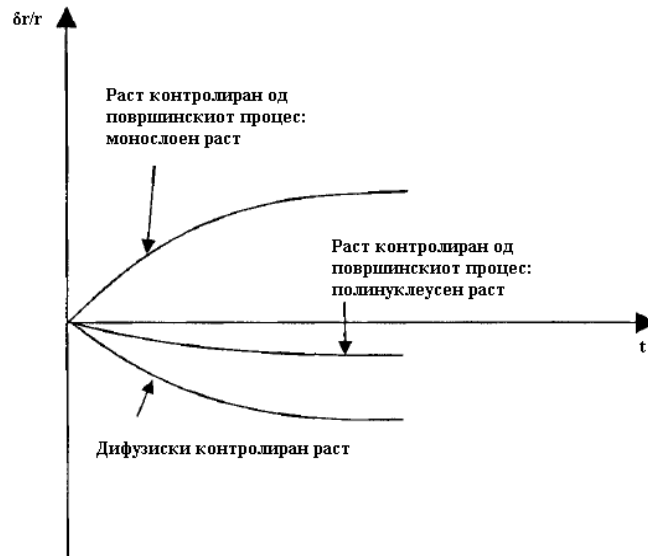
Треба да се напомене дека иако апсолутната разлика во радиусите останува непроменета, релативната разлика во радиусите ќе биде обратно пропорционална на радиусот на честичката и времето на раст. Како се зголемуваат честичките, разликата во радиусите станува помала; така што овој механизам на раст, исто така, го фаворизира добивањето честички со иста големина.

Сликите 2.7 и 2.8 шематски ја илустрираат разликата во радиусите како функции од големината на честичките и времето на раст за сите три механизми на понатамошниот раст кој беше дискутиран погоре. Јасно е дека дифузиски контролираниот механизам е потребен за добивање наночестички со иста големина по пат на хомогена нуклеација. Според некои научници, растот на наночестичките ги вклучува сите три механизми [5]. Кога нуклеусите се мали, механизмот на раст на еден слој (монослој) може да доминира, полинуклеусниот раст може да стане преобладаан со зголемувањето на димензиите на нуклеусите. Несомнено, ова ќе се случи само кога нема да се применат други процедури или мерења за да се спречи одреден механизам на раст. Различни механизми на раст може да станат преобладаантни кога се воспоставени поволни услови. На пример, кога снабдувањето (дотурот) на растечките специи е многу бавно поради бавната хемиска реакција, при растот на нуклеусите најверојатно преобладаантен процес ќе биде дифузиски контролираниот процес.

За формирање наночестички со иста големина, посакуван е дифузиски лимитираниот раст. Постојат неколку начини за да се постигне дифузиски лимитиран раст. На пример, кога концентрацијата на растечките специи се држи на мошне ниско ниво, дифузиското растојание ќе биде многу големо и како резултат на тоа дифузијата ќе биде лимитирачки стадиум. Друга можност е зголемувањето на вискозноста на растворот. Контролираниот дотур на честичките кои растат дава можност за уште еден метод за манипулирање на процесот на раст. Кога растечките честички се создадени по пат на хемиски реакции, брзината на реакција може да биде манипулирана со контролирање на концентрацијата на нуспродуктот, реактантот или катализаторот.



Слика 2.7. Шематски приказ на разликата на радиусот како функција од големината на честичките за сите три механизми на последователен раст.

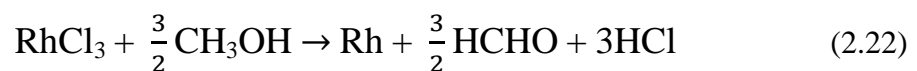


Слика 2.8. Шематски приказ на разликата на радиусот како функција од времето на раст за сите три дискутирани механизми на последователен раст.

### 2.2.3 Добивање метални наночестички

Редукцијата на комплексните метални соединенија во разредени раствори е основниот метод за добивање метални колоидни дисперзни системи (раствори), а, исто така, развиени се разновидни методи за иницирање и контрола на реакциите на редукција. Во најголемиот дел од случаите постигнато е формирање на метални наночестички со иста големина со комбинирање на ниска концентрација на супстанцијата која се раствора и полимерен монослој кој е прикачен на површините на кои се одвива растот. И ниската концентрација и полимерниот монослој ќе ја отежнат дифузијата на растечките специи од околниот раствор до површината на која се одвива растот, така што дифузискиот процес најверојатно ќе биде лимитирачкиот стадиум на брзината на понатамошниот раст на почетните нуклеуси и како резултат на тоа ќе дојде до формирање наночестички со иста големина.

Во добивањето метални наночестички, попрецизно кажано – метални колоидни дисперзни системи, користени се разни видови прекурсори, редуцирачки реагенси, други хемикалии и методи за да се промовираат или да се контролираат реакциите на редукција, почетната нуклеација и последователниот раст на иницијалните (почетните) нуклеуси.



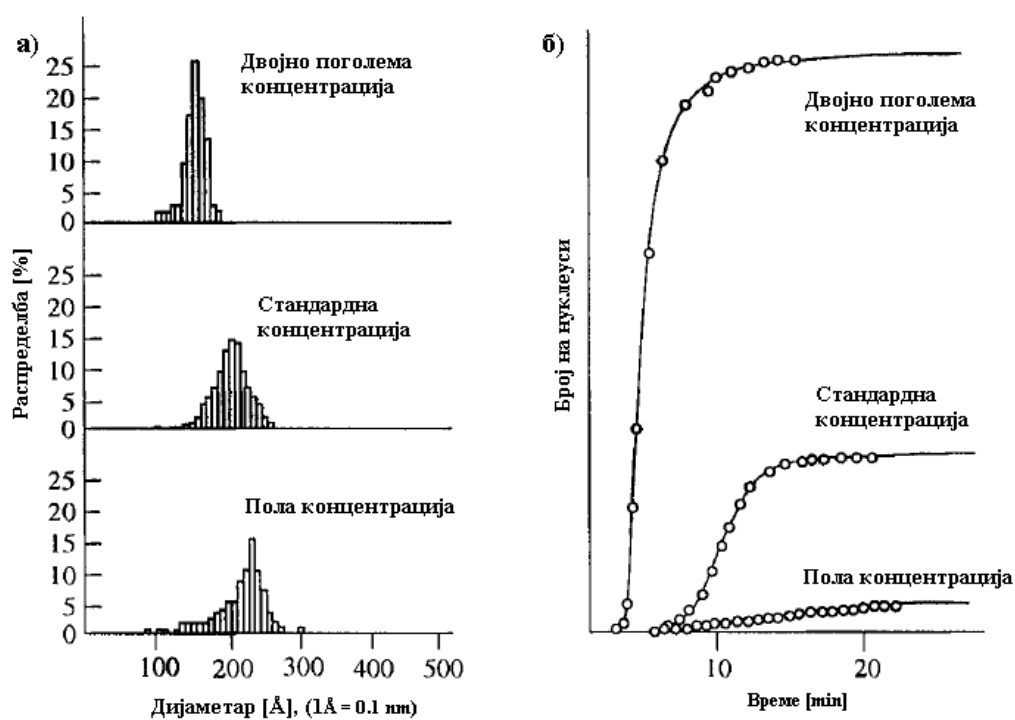
**Табела 2.1. Краток преглед на прекурсори, редуциски реагенски и полимерни стабилизатори.**

<b>Прекурсори</b>	<b>Формула</b>
Метална анода	Pd, Ni, Co
Паладиум хлорид	PdCl <sub>2</sub>
Водород хексахлороплатинат (IV)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Калиум тетрахлороплатинат (II)	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Сребро нитрат	AgNO <sub>3</sub>
Сребро тетраоксилхлорат	AgClO <sub>4</sub>
Тетрахлороауратна (III) киселина	HAuCl <sub>4</sub>
Родиум хлорид	RhCl <sub>3</sub>
<b>Редуциски реагенски</b>	<b>Формула</b>
Водород	H <sub>2</sub>
Натриум цитрат	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Хидроксиламин хидрохлорат	NH <sub>4</sub> OH + HCL
Лимонска (цитратна) киселина	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Јаглерод моноксид	CO
Фосфор во етер	P
Метанол	CH <sub>3</sub> OH
Водород пероксид	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Натриум карбонат	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Натриум хидроксид	NaOH
Формалдехид	HCHO
Натриум тетрахидроборат	NaBH <sub>4</sub>
Амониумови јони	NH <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Табела 2.1 накратко ги резимира прекурсорите, редуцирачките реагенски и полимерните стабилизатори кои вообичаено се користени во производството на метални колоидни дисперзивни системи. Прекурсорите вклучуваат: метали во елементарна состојба, неоргански соли и комплексни метални соединенија, како што се Ni, Co, HAuCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, RhCl<sub>3</sub> и PdCl<sub>2</sub>. Редуцирачките реагенски вклучуваат: натриум цитрат, водород пероксид, хидроксиламин хидрохлорид, лимонска (цитратна) киселина, јаглерод моноксид, фосфор, водород, формалдехид, воден раствор од метанол, натриум карбонат и натриум хидроксид. Примерите од полимерни стабилизатори вклучуваат поливинил алкохол (PVA) и натриум полиакрилат.

Колоидното злато долг период е опширно проучувано. Во 1857 година Фарадеј има објавено детална студија за подготовката и својствата на колоидното злато [6]. Развиени се разни методи за добивање златни наночестички, а еден од нив е и

редукцијата на хлороауринска киселина ( $\text{HAuCl}_4$ ) со натриум цитрат при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , кој е развиен пред повеќе од 50 години [7] и сè уште претставува најчесто користен метод. Класичните (или стандардните) експериментални услови се следниве. Се раствора хлороауринска киселина во вода за да се добие многу разреден раствор од  $\sim 2,5 \times 10^{-4}\text{ M}$ . Потоа се додава  $1\text{ ml } 0,5\%$  натриум цитрат во зовриениот раствор. Смешата се држи на температура од  $100\text{ }^\circ\text{C}$  сè додека не се промени нејзината боја, а истовремено со додавање вода во растворот треба да се одржува неговиот волумен. Така приготвениот колоиден раствор поседува извонредна стабилност и униформна големина на честичките од  $\sim 20\text{ nm}$  во дијаметар. Демонстрирано е дека големиот број иницијални (почетни) нуклеуси кои се формирани за време на нуклеациската етапа ќе резултира во голем број наночестички со помала големина и стеснета распределба на големината. Слика 2.9 врши споредба на големината и распределбата на големината на златни наночестички и брзините на нуклеација во случај кога колоидното злато е приготвено при различни концентрации [8].



Слика 2.9. а) Криви на распределба на големината на честичките на сол-фаза од злато приготвена при различни концентрации, б) Криви на брзината на нуклеација за сол-фази од злато приготвени при различни концентрации [8].

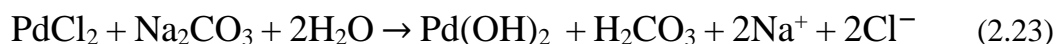
Хираи (Hirai) и соработниците [9,10] приготвиле колоиден дисперзен систем (раствор) од родиум со рефлуksiрање на раствор од родиум хлорид и PVA (поливинил алкохол) во смеша од метанол и вода на температура од  $79\text{ }^\circ\text{C}$ . Волуменскиот однос на метанолот и водата изнесувал 1:1. Рефлуksiрањето било изведувано во атмосфера од аргон или воздух за време од 0,2 до 16 часа. Во овој процес, метанолот е користен како редуцирачки реагенс, при што се добила следнава реакција на редукција:



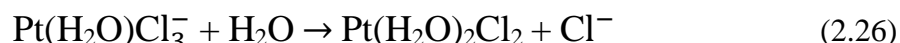
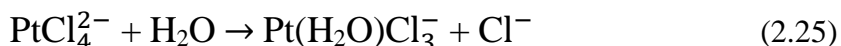
PVA е користен како полимер стабилизатор, а, исто така, служи и како дифузииска бариера. Откриено е дека добиените Rh наночестички поседуваат просечен дијаметар кој се наоѓа во опсег од 0,8 до 4 nm. Меѓутоа, откриена е бимодална дистрибуција на големината, со големи честички од 4 nm и помали честички од 0,8 nm. Забележано е дека зголемувањето на времето на рефлуksiрање резултира во намалување на големината на помалите честички и зголемување на големината на поголемите честички, кое се препишува на феноменот на окрупнување на честичките.

Хенглин (Henglein) [11] проучувал и вршел споредба на три различни методи за добивање на Pt наночестички: радиолиза, редуkција со водород и редуkција со цитрат. Гама ( $\gamma$ )- зраците од  $^{60}\text{Co}$  се искористени за да се генерираат хидрирани електрони, слободни електрони во воден раствор – најмал можен анјон, водородни атоми и 1-хидроксиметил радикали. Овие радикали потоа ќе го редуцираат  $\text{Pt}^{2+}$  од  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  до нулти валентна состојба, со што ќе дојде до формирање на Pt честички со просечен дијаметар од 1,8 nm.

Редуkцијата на  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  и  $\text{PdCl}_2$  со водород е развиена од Рампино (Rampino) и Норд (Nord) [12], при што во експериментите е користен и PVA за стабилизирање на Pt и Pd честичките. Кај овој метод, прекурсорите во разредениот воден раствор биле подложени на хидролиза со цел да се формираат хидроксиди пред процесот на редуkција со водород. За Pd е користен натриум карбонат како катализатор со цел да ја промовира реакцијата на хидролиза, додека за Pt бил потребен натриум хидроксид за да се обезбеди реакцијата на хидролиза. За паладиумот биле предложени следниве реакции на редуkција:

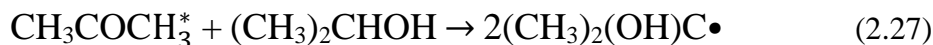


Слични реакции се предложени и за добивањето на Pt наночестички. Кога не е користен катализатор, за време на стареењето пред да се внесе водороден гас, комплексните соединенија на Pt кои се користат како прекурсори може да бидат претворени во голема мера во комплексни соединенија со водата за време од неколку часа при амбиентална температура:



Водените комплексни соединенија потоа се редуцирани со водород. Откриено е дека полимерните стабилизатори, натриум полиакрилатот или полисулфатот, имаат силно влијание на брзината на реакцијата на редуkција. Ова укажува дека полимерниот стабилизатор може да изврши каталитичко влијание врз редуkцијата, покрај неговата улога како стабилизатор и како дифузииска бариера. На овој начин приготвените Pt честички поседуваат просечен дијаметар од 7,0 nm.

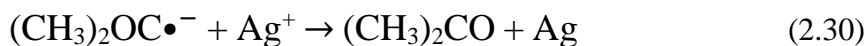
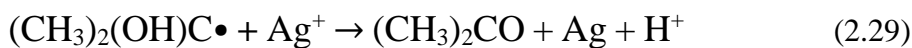
Развиени се различни методи за формирање наночестички од сребро. На пример, може да се постигне добивање Ag наночестички по пат на UV (ултравиолетово) зрачење на водени раствори кои содржат AgClO<sub>4</sub>, ацетон, 2-пропанол и разни полимерни стабилизатори. UV-зрачењето генерира кетил (ketyl) радикали по пат на екситација на ацетон и последователно апстрахирање на водороден атом од 2-пропанол:



Кетил радикалот може понатаму да се подвргне на реакција на протолитичка дисоцијација:



И кетил радикалот и радикалните анјони реагираат со јоните на сребро и ги редуцираат до атоми на сребро:



И двете реакции се одвиваат со многу мали брзини и како резултат на тоа тие го фаворизираат создавањето сребрени наночестички со иста големина.

Приготвени се аморфни сребрени наночестички од ~20 nm по пат на редукција со ултразвук на воден раствор од сребро нитрат на температура од 10 °C, во атмосфера од аргон и водород [13]. Реакцијата е објаснета на следниов начин. При третирањето на растворот со ултразвук водата се разложува на водородни и хидроксилни радикали. Водородните радикали ќе ги редуцираат сребрените јони во сребрени атоми, кои потоа ќе нуклеираат и ќе растат во сребрени нанокластери. Некои хидроксилни радикали ќе се искомбинираат за да формираат оксидант, водород пероксид, кој може да ги оксидира сребрените нанокластери до сребро оксид, а додавањето водороден гас е за да се отстрани водородниот пероксид од растворот со цел да се спречи оксидирањето на сребрените наночестички [14].

Металните наночестички, исто така, може да бидат приготвени со помош на метод на електрохемиско таложее [15,16]. За оваа постапка е потребна едноставна електрохемиска ќелија која содржи метална анода и метална електрода или електрода од стаклест јаглерод како катода. Електролитот се состои од органски раствор на тетраалкиламонум халогениди, кои, исто така, служат и како стабилизатори на добиените метални наночестички. При примена на електрично поле, анодата се подложува на оксидативно разложување, при што се формираат метални јони кои ќе мигрираат кон катодата. Редукцијата на металните јони со јони на амониум води кон нуклеација и понатамошен раст на метални наночестички во растворот. Со овој метод се произведени наночестички од Pd, Ni и Co со дијаметри кои се наоѓаат во опсег од 1,4 до 4,8 nm. Покрај тоа, откриено е дека густината на струјата има значително влијание

врз големината на металните честички; зголемувањето на густината на струјата резултира во намалување на големината на честичките [15].

#### 2.2.4. Влијанието на редуцирачкиот реагенс

Големината и распределбата на големината на металните колоиди значително варира со промената на типот на редуцирачкиот реагенс кој се користи при синтезата. Главно, силната реакција на редукција развива голема брзина на реакција и го фаворизира формирањето на помали наночестички [17,18]. Слабиот редуцирачки реагенс предизвикува бавна брзина на реакција и го фаворизира формирањето на релативно поголеми честички. Сепак, бавната реакција може да резултира во широка или тесна распределба на големината на честичките. Доколку бавната реакција води до континуирано формирање нови нуклеуси или секундарни нуклеуси, ќе се добие широка распределба на големината. Од друга страна, доколку не се јави дополнителна нуклеација или секундарна нуклеација, бавната реакција на редукција ќе води кон дифузиски лимитиран раст, бидејќи растот на нуклеусите ќе биде контролиран од расположливите/достапните нултивалентни атоми. Како резултат на тоа, ќе се добие тесна распределба на големината на честичките.

Влијанието на разните редуцирачки реагенси врз големината и распределбата на големината на златните наночестички е сумирано во табела 2.2.

**Табела 2.2. Споредба на просечните големини на Au наночестички добиени со помош на разни редуцирачки реагенси, сите во нанометри.**

Редуцирачки реагенси	436 nm*	546 nm*	XRD <sup>#</sup>	SEM
Натриум цитрат	29,1	28,6	17,5	17,6 ± 0,6
Водород пероксид	25,3	23,1	15,1	15,7 ± 1,1
	31	31,3	18,7	19,7 ± 2,6
Хидроксиламин хидрохлорид			37,8	22,8 ± 4,2
Лимонска (цитратна) киселина	23,5	22,8		12,5 ± 0,6
Јаглерод монооксид	9,1	7,4	9	5 ± 0,5
	15,3	15,3	9,8	7,5 ± 0,4
	18,9	18,9	13,1	12,2 ± 0,5
Фосфор			13,9	8,1 ± 0,5

\* Големината на честичките е одредена со помош на расејување на светлината со означените бранови должини.

# Големината на честичките е одредена на основа на ширењето на рендгенската дифракциска линија.

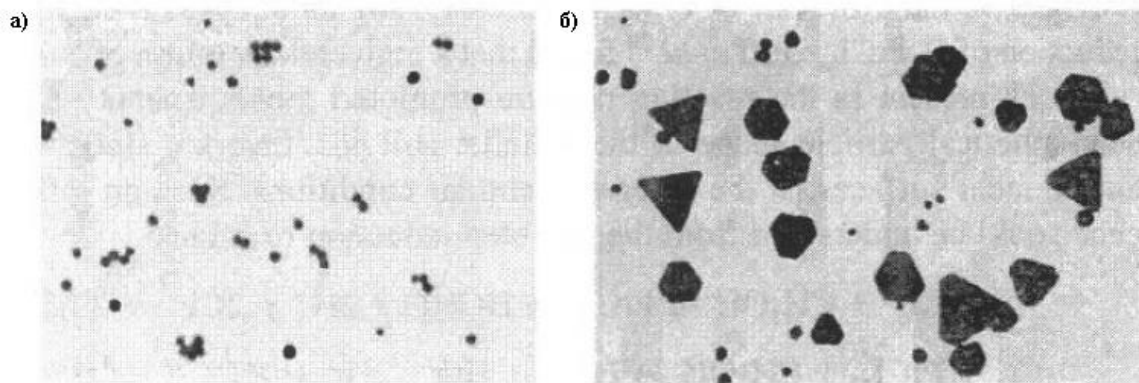
При користење на ист редуцирачки реагенс, големината на наночестичките може да биде варирана со менувањето на условите на синтеза. Освен тоа, редуцирачките

реагенси имаат забележително влијание на морфологијата на златните колоидни честички. На слика 2.10 се прикажани електронски микрофотографии од златни наночестички кои се приготвени со (а) натриум цитрат и (б) цитратна киселина како редуцирачки реагенси, респективно, при слични услови на добивање. Со користење натриум цитрат или водород пероксид како редуцирачки реагенси се добиени златни честички со сферичен облик, додека златни честички со рамна површина се добиени со користење на хидроксиламин хидрохлорид (кубни со {100} рамнини на површината) и цитратна киселина (триаголници или многу тенки плочки со триаголна симетрија со {111} рамнини на површината) како редуцирачки реагенси. Исто така, концентрацијата на редуцирачките реагенси и рН вредноста на реагенсите има значително влијание врз морфологијата на формираните златни наночестички. На пример, намалувањето на вредноста за рН придонесува за развивање на {111} рамнини за сметка на {100} рамнини.

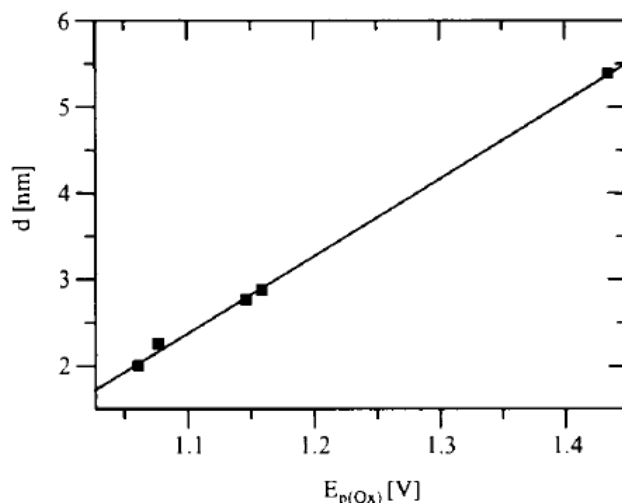
При приготвувањето на колоиди од преодни метали, откриено е дека големината на металните колоиди е силно зависна од тоа колку е силен редуцирачкиот реагенс и дека посилен редуцирачки реагенс води кон формирање помали наночестички.

На пример, за добивање на Pd колоиди од олово нитрат во THF (тетрахидрофуран), големината на честичката се намалува по следниов редослед:

$$r_{\text{пивалат}} \sim r_{\text{ацетат}} > r_{\text{гликолат}} \gg r_{\text{дихлороацетат}} \quad (2.31)$$



Слика 2.10. SEM микрофотографии на златни наночестички приготвени со а) натриум цитрат и б) лимонска киселина како редуцирачки реагенси, респективно, при исти останати услови [19].



Слика 2.11. Големина на честичките на Pd колоиди како функција од потенцијалот на пиковите на редуцирачките реагенси, карбоксилати, каде што помалите потенцијали на пиковите значат посилен редуцирачки реагенс [20].

Слика 2.11 ја покажува големината на честичките на Pd колоидите како функција од пиковите на потенцијалите на редуцирачкиот реагенс, карбоксилати, каде што помалите пикови на потенцијалите значат посилни редуцирачки реагенси. Таквото влијание може да биде објаснето со фактот дека посилниот редуцирачки реагенс ќе генерира нагол пораст на концентрацијата на специите кои растат, резултирајќи во многу големо презаситување. Како резултат на тоа ќе се формираат голем број на иницијални (почетни) нуклеуси. За дадена концентрација на метални прекурсори, формирањето на голем број нуклеуси ќе резултира во помала големина на наночестичките кои растат.

### 2.2.5. Влијанието на други фактори

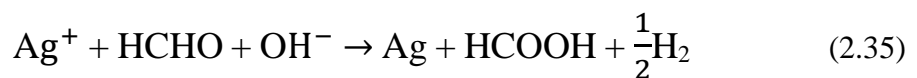
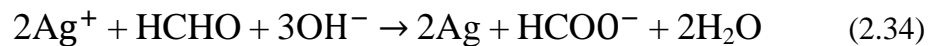
Во прилог на контролирањето со помош на редуцирачките реагенси, врз намалувањето на брзината на реакција или снабдувањето/дотурот на растечките специи може да се влијае со помош на други фактори. На пример, кај добивањето на Pt наночестички со користење воден раствор од метанол за редуцирање на  $H_2PtCl_6$  е откриено дека високата концентрација на хлоридни јони кои се присутни во реакциската смеша промовира монодисперзност и придонесува за формирање на приближно сферичен облик на честичките на металните колоиди, го фаворизира формирањето порамни и позаоблени површини, при инаку слични услови. Таквото влијание може да се разбере од реакцијата на редукција која се одвива во два чекора:



Зголемената концентрација на хлоридни јони ќе фаворизира бавни брзини на реакција. Според тоа, дотурот на специите кои растат, т.е. нултивалентниот Pt атом, ќе биде бавен и, како резултат на тоа, ќе биде фаворизиран дифузиски лимитирианиот раст

на почетните Pt нуклеуси. Освен тоа, откриено е дека зголемувањето на количеството на полимер во реакциската смеша ја зголемува сферичноста (заобленоста) на честичките. Тоа лесно може да се разбере земајќи го предвид фактот дека зголеменото количество полимер создава стерна (просторна) отпорност за дифузијата и како резултат на тоа се јавува дифузиски контролиран раст, кој го фаворизира формирањето сферни честички.

Намалена брзина на редукција, исто така, може да биде постигната со користење ниска концентрација на реактантот, како што е прикажано со следниов пример. Добиени се сребрени честички со наноголемина по пат на редукција на сребро нитрат со помош на формалдехид во воден раствор [21]. Откриено е дека количеството на редуирачки агенс има незначителен ефект врз распределбата на големината на честичките; сепак, доколку е користен само формалдехид, брзината на реакција на собна температура ќе биде пребавна поради ниската рН. Користен е алкален раствор кој се состои од NaOH и/или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> со цел да се развие поголема брзина на реакција. Реакцијата помеѓу сребрените јони и редуирачкиот агенс може да биде напишана како:



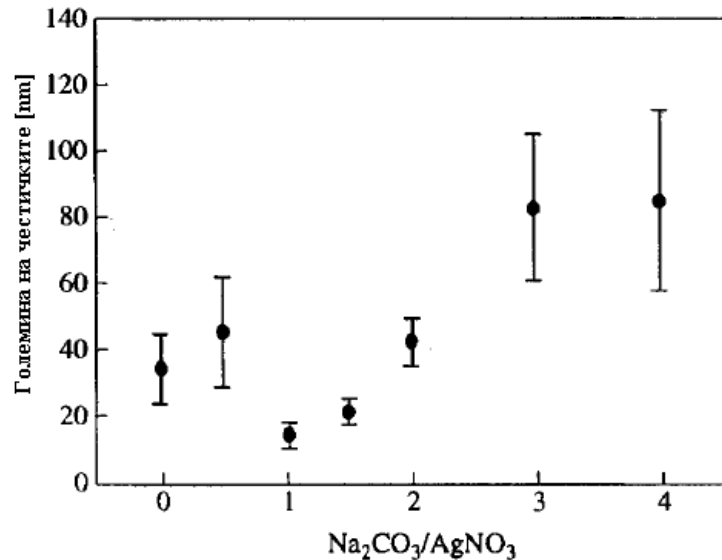
Предложен е следниов реакциски механизам. Прво, хидроксилните јони може да подлежат на реакција на нуклеофилна адиција со формалдехидот, при што ќе создадат хидридни (водородни анјони, H<sup>-</sup>) и форматни (метаноатни анјони, HCOO<sup>-</sup>) јони и потоа хидридните јони ќе ги редуираат сребрените јони до сребрени атоми (елементарно сребро).

Кога се користи само NaOH, утврдено е дека повисоката рН потпомага за поголеми брзини на реакција и како резултат на тоа доаѓа до формирање на големи сребрени честички кои се наталожуваат на дното на растворот. При додавање слаба база од натриум карбонат за делумно да го замени NaOH, добиени се стабилни сребрени колоидни дисперзни системи. Додавањето или заменувањето со натриум карбонат е со цел да се контролира ослободувањето на хидроксилните јони само кога рН ќе стане помала од одредени вредности кои се во согласност со следнава реакција:



Концентрацијата на хидроксилни јони ќе ја одреди брзината на реакциите (2.34) и (2.35), а и ќе може да се контролира производството на сребрени атоми. Слика 2.12 го покажува ефектот од количеството на натриум карбонат врз просечната големина на сребрените честички и стандардната девијација на распределбата на големината на честичките. Добро дисперзирани кристални сребрени честички со големина од 7 до 20 nm со сферичен облик се добиени со Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AgNO<sub>3</sub> однос кој се протега од 1 до 1,5. Поголемото количество на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> резултира во поголема рН или поголема концентрација на хидроксилни јони, а со тоа ќе се зголемат брзините на редукција.

Поголемата концентрација на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ќе ја зголеми концентрацијата на хидроксилни јони и на тој начин ќе дојде до зголемување на брзината на редукција, резултирајќи во создавање големи количини на специи кои растат и поместување на растот подалеку од дифузиски лимитираниот процес. Исто така, треба да се напомене дека за време на синтезата поли(винил пиридон) (PVP) или поли(винил алкохол) (PVA) се користени за да се стабилизира растот на сребрените наночестички.



Слика 2.12. Влијанието на соодносот на  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{AgNO}_3]$  врз просечната големина на сребрените наночестички и нивната стандардна девијација останати параметри:  $[\text{AgNO}_3] = 0,005 \text{ M}$ ,  $[\text{HCHO}]/[\text{AgNO}_3] = 4$ ,  $[\text{NaOH}]/[\text{AgNO}_3] = 1$ ,  $\text{PVP}/[\text{AgNO}_3] = 9,27$  [21].

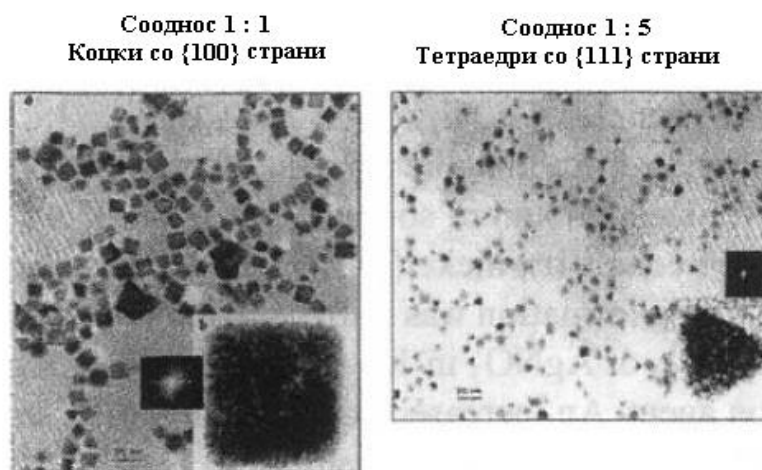
### 2.2.6. Влијането на полимерните стабилизатори

Хенглин (Henglein) [22] систематски го проучил влијанието на различните полимерни стабилизатори врз формирањето сребрени колоидни дисперзни системи. Полимерните стабилизатори кои се проучени се полиетиленимин, натриум полифосфат, натриум полиакрилат и поли(винил пиридон). Иако полимерните стабилизатори примарно се воведени за формирање монослој на површината на наночестичките, како и за да спречи нивното агломирање, присуството на такви полимерни стабилизатори за време на формирањето на наночестичките може да има различно влијание врз процесот на раст на наночестичките. Интеракцијата помеѓу површината на цврстата честичка и полимерниот стабилизатор може значително да се менува во зависност од хемизмот на површината, полимерот, растворувачот и температурата. Силната адсорпција на полимерните стабилизатори ќе ги окупира местата за раст и поради тоа ќе дојде до намалена брзина на раст на наночестичките. Целосната покриеност со полимерен стабилизатор ќе ја спречи дифузијата на формираните специи од околниот раствор до површината на честичката која е во раст.

Полимерните стабилизатори, исто така, може да стапат во интеракција со растворената супстанција во растворот, катализаторот или растворот и со тоа директно да имаат учество во реакцијата. На пример, Чу (Chou) и Рен (Ren) [21] укажале дека PVP

е, всушност, слаба киселина и дека е можно да се комбинира со хидроксилни јони. Како резултат на тоа, ефективното количество на PVP како стабилизатор ќе биде помало од вкупното количество кое е додадено во растворот. Исто така, откриено е дека полимерните стабилизатори имаат каталитички ефект на реакциите на редукција. Освен тоа, вредноста за рН на растворот ќе се зголеми со зголемувањето на концентрацијата на PVP.

Ахмади (Ahmadi) [23] го проучувал влијанието на полимерниот стабилизатор (исто така, познат како материјал за ограничување), натриум полиакрилат, врз обликот на колоидните платински наночестички. Нивните резултати покажуваат дека при исти експериментални услови и при користење на ист полимерен стабилизатор, промената на односот на концентрацијата на материјалот за ограничување со концентрацијата на Pt јони од 1 : 1 до 5 : 1 создава Pt наночестички со различен облик, кубни честички кои соодветствуваат на односот 1 : 1 и тетраедарски честички кои се формираат при однос 5 : 1. Очигледно различниот концентрациски однос на материјалот за ограничување има детерминирачко влијание врз брзината на раст на {111} и {100} рамнини од Pt нуклеусите. Слика 2.13 ги покажува различните морфологии на Pt наночестички.

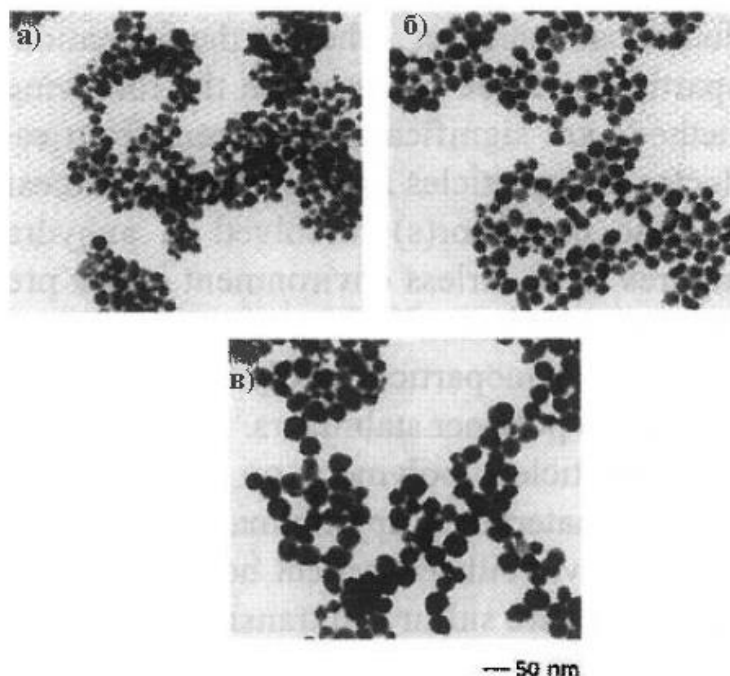


Слика 2.13. Pt наночестички добиени во колоиден раствор кои имаат различни облици (11 nm коцки на левата страна и ~ 7 nm тетраедри на десната страна) [23].

Треба да се истакне дека иако во добивањето метални наночестички полимерните стабилизатори играат важна улога, тие може да бидат приготвени без користење на полимерни стабилизатори. Исто така, добиени се сребрени наночестички со помош на Толенсовиот процес со користење комерцијално достапни раствори. Без да се додаде каков било стабилизирачки реагенс, откриено е дека така добиениот воден дисперзен систем од сребрени наночестички со големина од 20 до 30 nm бил стабилен најмалку една година. Дисперзираните честички најверојатно се стабилизирани со помош на електростатски механизам на стабилизација. Сепак, големината на честичките многу зависи од температурата при која се одвива синтезата. Мала промена на температурата ќе резултира во значителна промена на дијаметрите на металните



наночестички. На слика 2.14 е извршена споредба на сребрени наночестички кои се добиени при различни температури.



**Слика 2.14.** ТЕМ фотографии од сребрени наночестички кои се добиени како финален продукт при одвивање на реакциите во азотна атмосфера при а) 27, б) 30 и в) 35 °С, соодветно. Просечната големина на овие наночестички се менува од ~ 20, до ~ 30 и ~ 40 nm со зголемување на температурата.

Исто така, приготвени се наночестички од метали или метални легури со користење вештачки центри за нуклеација. На пример, Тонегузо (Toneguzzo) [24] во своите истражувања добил полиметални ситни честички ( $d < 2,5 \mu\text{m}$ )  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  и  $\text{Fe}_z[\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}]_{1-z}$  по пат на таложење од метални прекурсори кои биле растворени во 1,2-пропандиол со оптимизирано количество на натриум хидроксид. Како прекурсори авторите користеле тетрахириран кобалт(II), никел(II) ацетат и железо(II) хлорид тетрахидрат. Формирањето на честичките е иницирано со додавање мало количество раствор од  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  или  $\text{AgNO}_3$  во 1,2-етандиол. Се верува дека Pt или Ag имаат улога на нуклеациски агенси. Зголемената концентрација на Pt или Ag во однос на концентрацијата на Co, Ni и Fe резултира во намалена просечна големина на честичките, што значи дека е зголемен бројот на честички.

### 2.3. Добивање полупроводнички наночестички

Неоксидните полупроводнички наночестички вообичаено се добиваат по пат на пиролиза на органометални прекурсори кои се растворени во нехидрирани растворувачи на повисоки температури во безвоздушна атмосфера во присуство на полимерен стабилизатор или материјал за ограничување. Овде треба да се каже дека во добивањето на металните наночестички, полимерите кои се прикачени на површината вообичаено се нарекуваат полимерни стабилизатори. Меѓутоа, кај добивањето на полупроводнички наночестички, полимерите кои се наоѓаат на површината главно се нарекуваат материјали за ограничување. Материјалите за ограничување се поврзани со површината на нанокристалитите со ковалентни врски или со друг тип врски, како што се координативните-ковалентни врски [25]. Примери за формирањето на координативна-ковалентна врска се поврзувањето на сулфурот, јоните на преодните метали и слободните електронски парови на азотот. Формирањето монодисперзни полупроводнички нанокристалити главно се постигнува со следниве пристапи: 1. со брзо зголемување на концентрацијата на реагентот по инјектирањето се постигнува привремена дискретна нуклеација; 2. округнувањето на честичките за време на процесот на стареење при зголемени температури го промовира растот на поголемите честички за сметка на помалите, стеснувајќи го подрачјето на распределба на големината на честичките; 3. со селективно таложеење се подобрува униформноста на големината на честичките. Укажано е дека иако се користат органски молекули за стабилизација на колоидниот дисперзен систем, слично како кај формирањето на металните колоидни системи, органските монослоевии на површините од полупроводничките наночестички имаат релативно помалку значајна улога како дифузиска бариера за време на подоцнежниот раст на иницијалните нуклеуси. Тоа е така бидејќи постои помало проширување или незначителен последователен раст на иницијалните нуклеуси поради намалувањето на бројот на растечките специии и опаѓањето на температурата при нуклеациската етапа.

За да се илустрира општиот пристап, како пример е искористено добивањето на CdE (E = S, Se, Te) полупроводнички нанокристалити. Диметил кадмиум ( $\text{Me}_2\text{Cd}$ ) е користен како суровина за Cd, а бис(триметилсиллил) сулфид ( $(\text{TMS})_2$ ), триоктилфосфин селенид (TOPSe) и триоктилфосфин телурид (TOPTe) се користени како прекурсори за S, Se и Te, респективно. Искористена е смеша од три-n-октилфосфин (TOP) и три-n-октилфосфин оксид (TOPO), раствори кои имаат улога на растворувачи и материјали за ограничување, исто така, познати како координативни растворувачи.

Постапката за приготвување на CdSe нанокристалити кои се ограничени со TOP/TOPO накратко е опишана подолу. Педесет грама од TOPO се исушени и дегазирани во реактор со загревање до  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  при притисок од  $\sim 133,322\text{ Pa}$  за време од  $\sim 20$  минути, прочистувајќи повремено со аргон. Температурата на реакциската колба е потоа стабилизирана при  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  под притисок од  $\sim 101325\text{ Pa}$  на аргон. Се додаваат 1 mL  $\text{Me}_2\text{Cd}$  на 25 ml TOP во сувиот сад и 10 ml 1M концентриран раствор (стандардизирана концентрација) на TOPSe на 15 ml TOP. Потоа двата раствора се

комбинираат и така формираната смеша од растворите се внесува во шприц во сувиот сад. Топлината се отстранува од реакторот. Шприцот кој ја содржи смешата од реагенси брзо се отстранува од сувиот сад и потоа оваа смеша се става со помош на едно инјектирање низ гумена преграда во реакциска колба која силно се меша. Брзото внесување на смешата од реагенси создава темно жолт/портокалов раствор со карактеристична апсорпција при 440–460 nm. Ова, исто така, е придружено со нагло опаѓање на температурата до ~ 180 °C. Повторно се загрева реакционата колба и температурата пополека се зголемува на 230–260 °C, при која температура се одвива и стареењето. Во зависност од времето на стареење, приготвени се CdSe наночестички со ред на големини кои се протегаат од ~ 1,5 nm до 11,5 nm во дијаметар.

Така приготвениот колоиден дисперзен систем е прочистен со негово ладење до ~60 °C, малку над точката на топење на ТОРО и со додавање на 20 ml безводен метанол, што резултира во реверзибилна флокулација (таложее) на нанокристалитите. Флокулираните честички се одвоени од останатиот раствор по пат на центрифугација. Дисперзијата на флокулацијата во 25 ml од безводен 1-бутанол придружено со понатамошна центрифугација резултира во еден оптички бистар раствор (попрецизно кажано, колоиден дисперзен систем, но терминот раствор е општо прифатен термин во литературата во оваа област) на нанокристалити и сив талог кој содржи нуспродукти, во најголем дел се состои од елементарен Cd и Se, од реакцијата. Додавањето на 25 ml безводен метанол на супернатантот создава флокулација на кристалитите и го отстранува вишокот на ТОР и ТОРО. Финалното промивање на флокулираните честички со 50 ml од метанол и последователно сушење со вакуум создава ~ 300 mg од слободно движечки нанокристалити кои се покриени со ТОР/ТОРО.

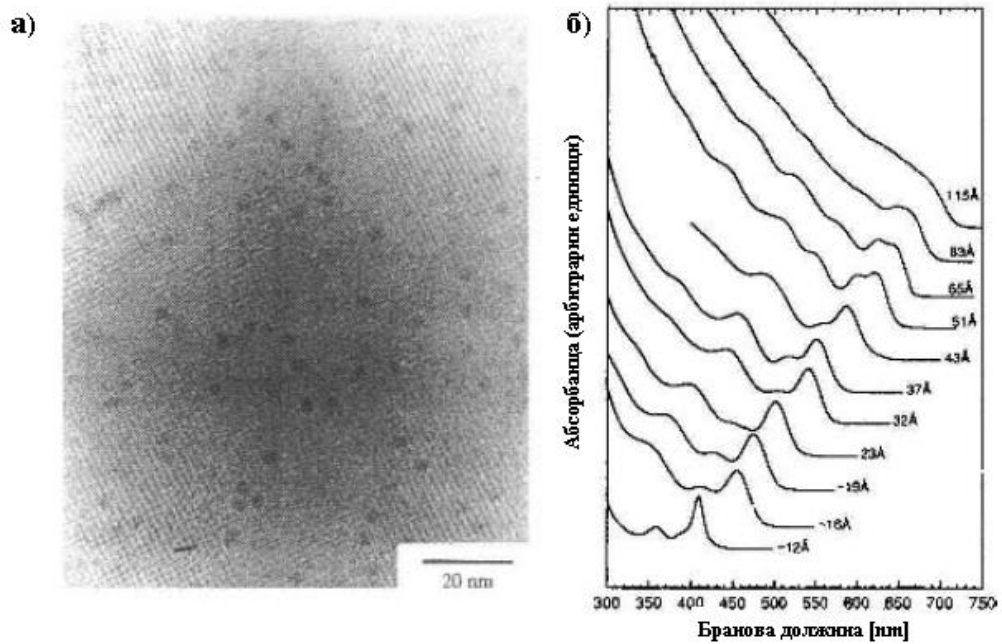
Прочистените нанокристалити потоа се дисперзирани во безводен 1-бутанол со што се добива оптички бистар раствор. Потоа се додава безводен метанол капка по капка во дисперзниот систем сè додека се задржува опалесценцијата по промешувањето или сонификацијата. Одделувањето на супернатантот (преостанатиот раствор) и флокулираните честички со центрифугирање создава талог збогатен со најголемите кристалити во примерокот. Дисперзирањето на талогот во 1-бутанол и селективното таложее според големината со метанол се повторува сè додека нема да има понатамошно стеснување на распределбата на големината кое е означено со изострување на оптичкиот апсорпциски спектар.

Инјектирањето на реагенси во загреаниот реактор ќе резултира во кратко распрснување на хомогена нуклеација поради наглото презаситување и истовременото брзо опаѓање на температурата кое е поврзано со воведувањето раствор со прекурсор, а температурата на растворот е еднаква на собната температура. Исцрпувањето на реагенсите преку таквата нуклеација ја спречува понатамошната нуклеација и, исто така, во голема мера го отежнува понатамошниот раст на постоечките нуклеуси. Монодисперзноста понатаму се постигнува со бавно подгревање на растворот за да се поттикне бавен раст на почетните нуклеуси. Како резултат на зголемената температура ќе дојде до зголемена растворливост и на тој начин ќе се добие намалено презаситување

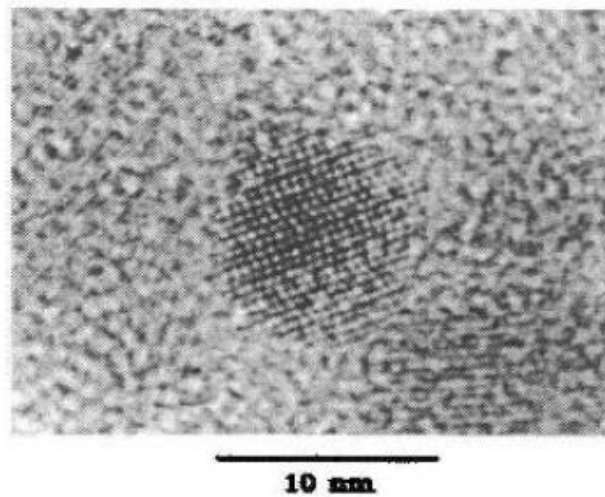
на растечките специи во растворот. Поради тоа, нуклеусите со мала големина може да станат нестабилни и повторно да се растворот во растворот; тогаш растворените специи ќе се наталожат на површините на големите честички. Овој процес на растворање и раст, исто така, е познат како окрупнување на честичките, каде што големите честички растат за сметка на малите честички [26]. Таквиот процес на раст ќе резултира во создавање на високомонодисперзирани колоидни дисперзни системи од системи кои на почетокот може да биле полидисперзирани. Намалувањето на температурата на добивање ќе резултира во поширока распределба на големината со зголемено количество на мали честички. Како резултат на пониската температура ќе дојде до зголемено презаситување, при што ќе се фаворизира продолжената нуклеација со помали димензии. Зголемената температура ќе го промовира растот на наночестички со тесна распределба на големината.

Слика 2.15 покажува SEM фотографии и оптички апсорпционен спектар на CdSe нанокристали со големини кои се протегаат од  $\sim 1,2$  nm до 11,5 nm кои се дисперзирани во хексан. На слика 2.17 е прикажан спектар од рендгенска дифракција од прашок на CdSe кристали кои имаат дијаметар од  $\sim 1,2$  до 11,5 nm, кој укажува дека CdSe кристалите претежно поседуваат вурцитна (хексагонална) кристална структура со параметар на решетката како на крупен материјал. Евидентно е ограниченото ширење на големината кај сите дифракциски пикови, а прекумерното ширење и намалувањето на интензитетите на (102) и (103) пиковите е карактеристично за грешките во подредувањето во кристалната структура (планарни грешки) вдолж (002) оската. Таквиот тип на дефекти е забележан на ТЕМ снимката со висока резолуција која е прикажана на слика 2.16.

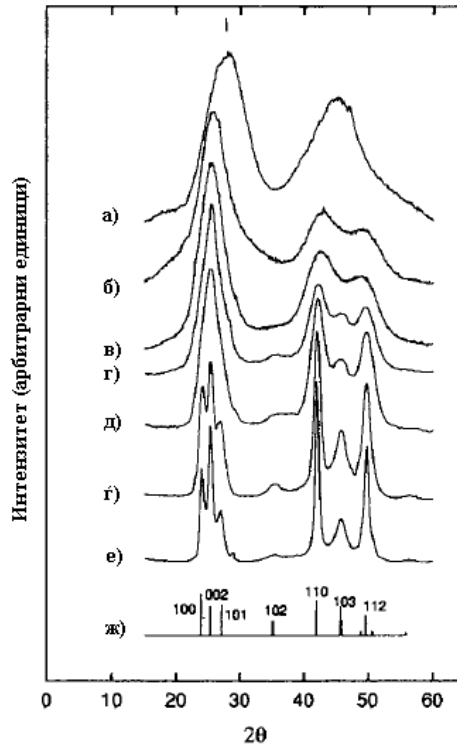
Селективното таложење од аспект на големината дополнително ќе ја стесни распределбата на големината на приготвените колоиди. За добро да се одвива процесот на фракција од клучно значење е добивањето на обликот и површината на почетните кристали да биде униформно и почетната полидисперзираност во големината да биде релативно мала. Треба да се напомене дека иако последователниот раст на почетните нуклеуси се чини како помалку важен во добивањето на монодисперзирани CdSe нанокристали во споредба со последователниот раст кај формирањето на монодисперзирани метални наночестички, поради исцрпувањето на реагенсите како што беше дискутирано погоре, материјалот за ограничување обезбедува една важна стерна бариера за дифузијата и на тој начин го фаворизира дифузиски контролираниот последователен раст на постоечките нуклеуси.



Слика 2.15. а) Приближно – монслој на 5,1 nm во дијаметар на CdSe кристалити кои покажуваат хексагонално густо пакување на атомите во краток опсег. б) Оптички апсорпционен спектар на собна температура на CdSe нанокристалити, дисперзирани во хексан, кои имаат големина од ~ 12 до 115 Å .



Слика 2.16. Кристалит на CdSe со 80 Å во дијаметар снимен во светлото подрачје со атомски контраст кој покажува присуство на грешки во подредувањето (планарни грешки) во (002) правецот.

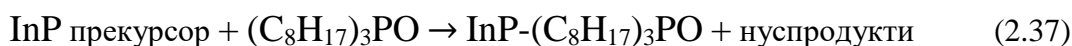


Слика 2.17. XRD спектар од прашок на а) 12, б) 18, в) 20, г) 37, д) 42, ф) 83 и е) 115 Å во дијаметар на CdSe нанокристали споредени со позициите на пиковите на ж) крупниот вурцит .

Селективното-функционално таложење според големината е многу корисен метод за добивање монодисперзирани нанокристали. На пример, Гузелијан (Guzelian) [27] и соработниците приготвиле монодисперзирани InP нанокристали со дијаметар од 2 до 5 nm со реакција на  $\text{InCl}_3$  и  $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$  во триоктилфосфин оксид (TOPO) на покачени температури, при што во голема мера е остварена монодисперзност со повторливо селективно таложење според големината. Бидејќи добивањето е бавен процес во кој нуклеацијата и растот истовремено се појавуваат во текот на долги временски периоди, спротивно на привремената дискретна нуклеација и занемарливиот последователен раст кои се јавуваат при добивањето на CdSe кое беше објаснето погоре. InP наночестичките поседуваат широка распределба на нивната големина. InP нанокристалите кои се покриени со дедециламин се растворливи во толуен, а не се растворливи во метанол. Со додавање чекор по чекор на метанол на реакцискиот раствор резултира во постепено селективно таложење според големината на нанокристалите. Од истата реакциска смеша се добиени изолирани 2–5 nm нанокристали, а доколку се користат доволно мали количества на метанол, со мошне внимателни серии на таложења може да се намали распределбата на големината со многу мало одвојување од 0,15 nm [27].

Термичкото разложување на комплексен прекурсор во растворувач кој има висока точка на вриење претставува уште еден метод за создавање наночестички од полупроводничко соединение со тесна распределба на големината на честичките. На пример, со смешување на  $\text{GaCl}_3$  со  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  во молски однос на Ga : P од 1 : 1 во толуен

на собна температура, доаѓа до формирање комплексен прекурсор на Ga и P со хемиска формула  $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  [28,29]. Слични реакции може да се случат при мешање на хлороиндиум оксалат и  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  со претходно одреден молски однос во  $\text{CH}_3\text{CN}$  за формирање комплексен прекурсор на InP или со мешање хлорогалиум оксалат, хлороиндиум оксалат и  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  во посакуваниот молски однос во толуен при собна температура [30]. Висококвалитетни InP, GaP и  $\text{GaInP}_2$  нанокристали се добиени со загревање на комплексни прекурсори што се растворени во растворувачи кои имаат висока точка на вриење и содржат смеша од TOP и TOPO како колоиден стабилизатор при покачени температури за времетраење од неколку дена. Типичното термичко разложување на InP растворот кој има улога на прекурсор во TOP/TOPO при покачени температури создава InP нанокристали кои се покриени со TOPO [31]:

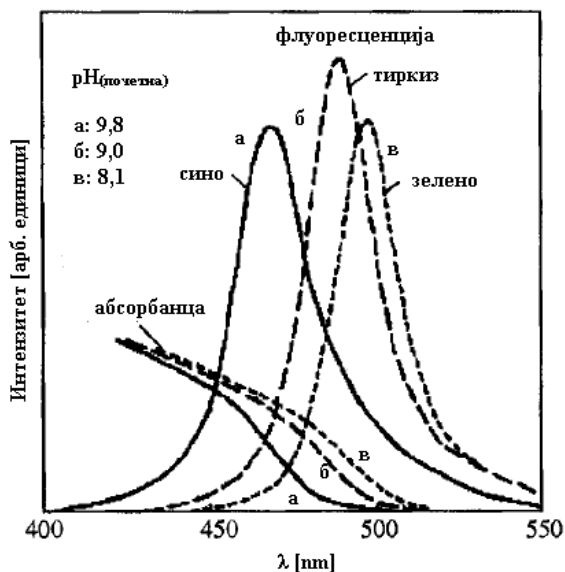


Така приготвените наночестички од InP, GaP и  $\text{GaInP}_2$  се добро кристализирани и имаат структура како крупните честички на сфалеритот (ZnS). Откриено е дека зголеменото време на загревање ја подобрува кристалноста на наночестичките. Со промена на концентрацијата на прекурсорот или со промена на температурата се добиени честичките со различни големини од 2 до 6,5 nm. Тесната распределба на големината е постигната поради (1) малата брзина на реакцијата на разложување на комплексните прекурсори (2) можна стерна (просторна) дифузиска бариера од TOP и TOP стабилизирачките монослоеве врз растечката површина на наночестичките [30]. Додавањето на метанол во колоидниот раствор ќе резултира во таложење на наночестичките.

Термичкото разложување на комплексните прекурсори, исто така, е применето при добивањето на GaAs наночестички. На пример, кога е додадено соодветно количество на  $\text{Li}(\text{THF})_2\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$  (THF = тетраhydroфуран) во раствор на пентан  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{GaCl}]_2$ , придружено со филтрација, испарување на растворувачот и рекристализација, се добива чист арсеногалан комплексен прекурсор  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2$ . Овој комплексен прекурсор, кога е растворен во органски растворувач како алкохол, подлежи на термичко разложување и формира GaAs наночестички кога е загреан над 60 °C или доколку е изложен на воздух. При реагирањето на трис(триметилсиллил)арсин со галиум хлорид, може да се приготват комплексни GaAs прекурсори. GaAs нанокристалите може да бидат приготвени со загревање на поларни органски растворувачи, како што е хиолин при 240 °C за време од 3 дена, во кој претходно е растворен гореспоменатиот комплексен прекурсор.

Колоидни CdS и PbS дисперзни системи со големина на честички  $\leq 8$  nm се приготвени со мешање на  $\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  со сурфактанти (површински активни супстанции) и тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) во раствор од метанол. Сурфактанти кои се користат во приготвувањето на CdS и PbS наночестичките се: ацетилацетон, 3-аминопропилтриетоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан и 3-меркаптопропилтриметоксисилан (MPTMS). Помеѓу овие сурфактанти е откриено дека

MPTMS е најефективен сурфактан за приготвување на наночестички од CdS и PbS [32,33].



Слика 2.18. Апсорпционен и флуоресцентен спектар на трите CdS колоидни дисперзни системи со различни почетни вредности за рН. Големината на честичката се зголемува со намалувањето на почетната вредност на рН.

Наночестичките од CdS може да се добијат со мешање на раствори од  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  и  $(\text{NaPO}_3)_6$ , при што се врши регулирање на рН со NaOH и се продувува добиениот раствор со гас од аргон. Се вбригува (инјектира) потребното количество од  $\text{H}_2\text{S}$  во гасната фаза и потоа растворот силно се меша. Откриено е дека почетната вредност за рН има значително влијание на просечната големина на добиените честички. Големината на честичките се зголемува со намалување на почетната вредност на рН. На слика 2.18 е прикажан апсорпциониот и флуоресцентниот спектар на три CdS колоидни дисперзни системи кои имаат различни почетни рН вредности. За најмалите честички, почетокот на апсорпцијата е веќе поместен на бранови должини кои се изразито помали од 500 nm.

Добивањето на GaN нанокристали претставува поинаков предизвик. Вообичаено GaN ќе бидат формирани на температури кои се повисоки од 600 °C. Дури и по термичката пиролиза на комплексните прекурсори како што се  $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$  и  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_3$  кои веќе поседуваат Ga-N врска е потребна дополнителна термичка обработка (третирање) на температури над 500 °C. Реакцијата на  $\text{Li}_3\text{N}$  со  $\text{GaCl}_3$  во бензен на 280 °C под притисок во автоклав создава нанокристалини GaN при реакција на течна и цврста супстанција [35-38]:



Така формираните GaN нанокристали се со ~ 30 nm во дијаметар со главно хексагонална структура со мала фракција од камена сол-фаза со параметар на решетката блиска до онаа на крупните материјали.



Исто така, развиено е и добивање на колоиден GaN по пат на синтеза од раствор. На пример, добиени се колоидни GaN наночестички со 3 nm во дијаметар со сферичен облик и кристална структура како на сфалеритот (ZnS). Најпрво GaN комплексен прекурсор, полимерен галиум имид,  $\{\text{Ga}(\text{NH})_{3/2}\}_n$ , бил приготвен со реагирање на амидогалиум димер,  $\text{Ga}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$ , со гасен амонијак,  $\text{NH}_3$ , при собна температура. Потоа прекурсорот бил загреан во триоктиламин (TOA) при 360 °C за време од 24 часа за да се создадат GaN нанокристали под проток на амонијак при амбиентален притисок. Растворот бил изладен до 220 °C и потоа смешата од TOA и хексадециламин (HAD) била додадена во него и целата смеша била мешана на температура од 220 °C за време од 10 часа. Нанокристалите од GaN биле покриени со смеша од TOA и HAD.

## 2.4. Добивање оксидни наночестички

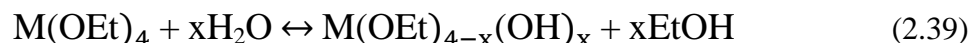
Во споредба со добивањето на металните и неоксидните наночестички, пристапите кои се користат за добивање оксидни наночестички се помалку разработени и постојат помалку дефинирани генерални стратегии за да се постигне распределба со еднаква големина на наночестичките. Иако сите фундаментални разгледувања, вклучувајќи го и наглото нуклеирање на голем број нуклеуси со хомогена нуклеација и дифузиски контролираниот последователен раст, се применливи на оксидните системи, практичните пристапи значително се разликуваат од еден до друг систем. Реакцијата и растот при формирањето на оксидните наночестички е потешко да се манипулираат, бидејќи главно оксидите се термички и хемиски постабилни од повеќето метали и полупроводници. На пример, применет е процесот на окрупнување при добивањето на оксидните наночестички за да се намали распределбата на големината; резултатите може да бидат помалку ефективни во однос на останатите материјали. Најмногу проучуваниот и најдобро воспоставен пример на оксидни колоиди се колоидите со силициум диоксид [39], иако се проучени и други оксидни наночестички. Вообичаено оксидните честички во колоидни дисперзирани системи се добиваат по пат на сол–гел постапка. Сол–гел постапката, исто така, најчесто се користи за производство на разни наноструктури кои имаат јадро и обвивка и површинско инженерство на наноструктурите. Пред да почнеме да ги дискутираме главните пристапи за добивањето на оксидни наночестички, најпрвин накратко да го продискутираме сол–гел процесот.

### 2.4.1. Вовед во сол–гел процесот

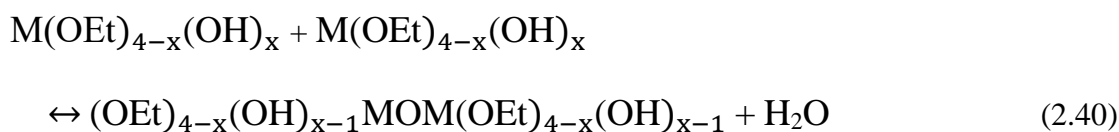
Сол–гел процесот претставува мокра хемиска постапка за добивање колоидни дисперзни системи од неоргански и органски–неоргански хибридни материјали, особено оксиди и хибриди на база на оксиди. Од такви колоидни дисперзни системи лесно може да се приготват прашоци, влакна, тенки филмови и монолити. Иако приготвувањето на различни форми на финалниот продукт бара одредени конкретни разгледувања, фундаментите и генералните пристапи за добивање колоидни дисперзни системи се исти. Сол–гел процесот нуди многу предности, вклучувајќи ги ниските работни температури и хомогеноста на молекуларно ниво. Сол–гел процесот е особено корисен

за приготвување комплексни метални оксиди, температурно осетливи органични–неорганични хибридни материјали и термодинамички неповолни или метастабилни материјали. Типичната сол–гел постапка се состои од хидролиза и кондензација на прекурсорите. За прекурсори може да се користат метални алкоксиди или неорганични и органични соли. Органичните или водените растворувачи може да се искористат за растворање на прекурсорите, а честопати се додаваат и катализатори за да се забрза хидролизата и реакциите на кондензација:

Хидролиза:



Кондензација:

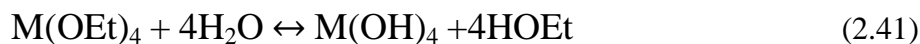


И двете реакции, на хидролиза и на кондензација, претставуваат процеси што се одвиваат во повеќе чекори, кои се појавуваат последователно или паралелно. Секоја последователна реакција може да биде реверзибилна. Како резултат на кондензацијата доаѓа до формирање кластери со наноголемина од метални оксиди или хидроксици, најчесто со органични групи кои се вградени во нив или, пак, прикачени на нив. Овие органични групи може да произлегуваат поради некомплетната хидролиза или да се воведени како нехидролизирачки органични лиганди. Големината на кластерите кои се во наноскалата, заедно со морфологијата и микроструктурата на финалниот продукт, може да биде приспособена со контролирање на реакциите на хидролиза и кондензација.

За добивањето колоидни дисперзни системи од повеќекомпонентни материјали, предизвикот е да се обезбедат хетеро-кондензациски реакции помеѓу различните прекурсори кои се учесници во реакциите, кои обично имаат различна хемиска реактивност. Реактивноста на металниот атом многу зависи од степенот на пренос на полнежите и можноста за зголемување на неговиот координациски број. Од емпириски сознанија, со намалувањето на електронегативноста на металниот атом можноста за зголемување на неговиот координациски број се зголемува со неговиот јонски радиус, како што е прикажано во табела 2.3 [40]. Според тоа, хемиската реактивност на соодветните алкоксиди се зголемува со зголемувањето на нивниот јонски радиус. Постојат неколку начини за да се обезбеди хетеро-кондензација и да се постигне хомогена смеша од повеќе компоненти на молекуларно/атомско ниво.

Првин, прекурсорите може да бидат модифицирани со прикачување на различни органични лиганди. За даден метален атом или јон, прикачувањето на големи органични лиганди или уште покомплексни органични лиганди ќе резултира во добивање на помалку реактивен прекурсор. На пример,  $Si(OC_2H_5)_4$  е помалку реактивен од  $Si(OCH_3)_4$ , а  $Ti(OPr^x)_4$  е помалку реактивен од  $Ti(OPr^i)_4$ . Друг начин за контролирање на реактивноста

на алкоксидите е хемиски да се модифицира координацискиот број на алкоксидите со хелирачки агенс (хелација) како што е ацетилацетон. Повеќе етапната сол–гел постапка е уште еден начин за да се надмине овој проблем. Првин делумно се хидролизира помалку реактивниот прекурсор, а пореактивниот прекурсор се хидролизира подоцна. Во поекстремни случаи, едниот прекурсор може да биде целосно хидролизиран и целата вода да се потроши, доколку хидролизираниот прекурсор поседува многу мала брзина на кондензација, а потоа да се воведо вториот прекурсор и да се присили да кондензира со хидролизираниот прекурсор по следнава реакција:

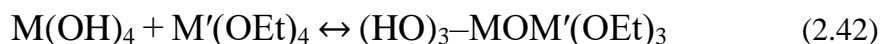


**Табела 2.3.** Електронегативност,  $\chi$ , парцијалниот полнеж,  $\delta M$ , јонскиот радиус,  $r$ , и координацискиот број,  $n$ , на некои тетравалентни метали [40].

Алкоксид	$\chi$	$\delta M$	$r$	$n$
Si(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub>	1,74	+0,32	0,40	4
Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub>	1,32	+0,60	0,64	6
Zr(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub>	1,29	+0,64	0,87	7
Ce(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub>	1,17	+0,75	1,02	8

• каде OPr<sup>i</sup> е OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Реакциите на кондензација се лимитирани само помеѓу хидролизираниот помалку реактивен прекурсор со пореактивниот прекурсор:



Инкорпорирањето на органски компонентни во еден оксиден систем со сол–гел постапка го олеснува формирањето на органски–неоргански хибриди. Еден пристап е да се кополимеризираат или кокондензираат и неорганскиот прекурсор или прекурсори, што води кон формирање неорганска компонента, и органскиот прекурсор или прекурсорите, кои се состојат од органски групи кои не може да се хидролизираат. Таквите органски–неоргански хибриди претставуваат еднофазен материјал, во кој органските и неорганските компоненти се поврзани со хемиски врски. Друг пристап е физички да се заработ посакуваните органски компоненти во внатрешноста на неорганската или оксидната мрежа, со хомогено дисперзирање на органската компонента во сол–фазата или со вметнување на органските молекули во гел мрежата. Слични пристапи може да се применат за инкорпорирање на биокомпоненти во оксидни системи. Уште еден метод за инкорпорирање на биокомпоненти во оксидната структура е примената на функционални органски групи за да се поврзат неорганските и биолошките специи.

Уште еден предизвик при приготвувањето на комплексните оксидни сол-фази е тоа што прекурсорите може да извршат меѓусебен каталитички ефект. Како резултат на ова, брзините на реакциите на хидролиза и кондензација при смешување на два прекурсора може да бидат забележително различни од оние брзини на реакции кога прекурсорите се одделно приготвени. Во подготовката на сол-фазата, не е посветено многу внимание на контролата на кристализација или формирањето на кристалната структура, иако за одредени примени е пожелно формирањето на кристална структура на комплексните оксиди без високотемпературно загревање.

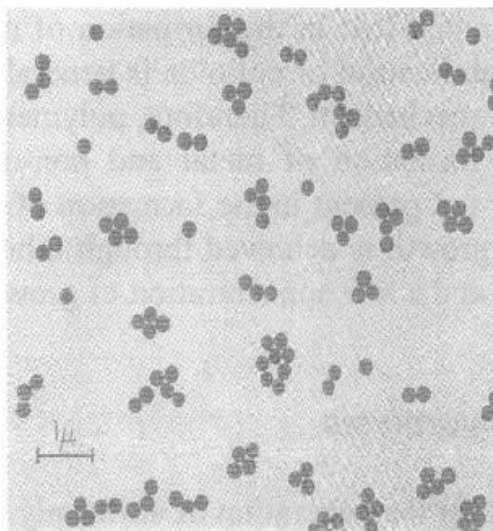
Со внимателно контролирање на припремањето и приготвувањето на сол-фазата, може да се добијат монодисперзирани наночестички од разни оксиди, вклучувајќи ги и комплексните оксиди, органски–неоргански хибриди и биоматеријали. Главната цел е да се развие привремена нуклеација која е придружена со последователен дифузиски контролиран раст [41-43]. Големината на честичките може да биде варирана со менување на концентрацијата и времето на стареење. Во една типична сол-фаза, нанокластерите кои се формирани со реакции на хидролиза и кондензација вообичаено се со големина во опсег од 1 до 100 nm.

Исто така, треба да се каже дека при формирањето на монодисперзирани оксидни наночестички, стабилизацијата на колоидите генерално се постигнува со механизмот на електростатски двоен слој. Поради тоа, полимерната стерна дифузиска бариера која се јавува при формирањето на метални или неоксидни полупроводнички колоиди, главно не се јавува при формирањето на метални оксиди. При што дифузиски контролираниот раст се постигнува со други механизми, како што е контролираното ослободување и ниската концентрација на растечките специии во сол-фазата.

#### **2.4.2. Зајакнувачка хидролиза**

Наједноставниот метод за создавање колоиди со метални оксиди кои имаат униформна големина е базиран на присилената хидролиза на раствори од метални соли. Добро познато е дека најголемиот дел од поливалентните катјони лесно хидролизираат и дека депротонирањето на молекулите на водата кои се со координативна ковалентна врска во голема мера се зголемува со зголемувањето на температурата. Бидејќи продуктите на хидролизата претставуваат интермедиерни фази до таложењето на металните оксиди, како резултат на зголемувањето на температурата ќе дојде до зголемување на количеството на депротонирани молекули. Кога концентрацијата на растворените честички значително ќе ја надмине нивната максималната растворливост во растворот, ќе дојде до нуклеација на метални оксиди. Во принцип, за да се создадат такви колоиди со метални оксиди, потребно е да дојде до стареење на растворот со хидролизиран метал при покачени температури. Станува јасно дека реакцијата на хидролиза треба да се одвива со голема брзина и да создаде нагло презаситување за да се обезбеди нагло нуклеирање на голем број нуклеуси, резултирајќи во формирање голем број на мали нуклеуси, што ќе води кон формирање мали честички.

Процедурата за приготвување сфери од силициум диоксид е јасна и едноставна. Како прекурсори се користени силициумови алкоксиди со различна големина на алкилни лиганди, како катализатор е користен амонијак, а како растворувачи се користени разни типови алкохоли. Прво се мешуваат алкохол како растворувач, амонијак и соодветното количество на вода, а потоа се додава прекурсорот на силициум алкоксид во растворот кој силно се меша. Формирањето на колоидите или промената на сјајот и бојата на растворот станува забележителна за само неколку минути по додавањето на прекурсорите.



Слика 2.19. SEM микрофотографија на сфери од силициум диоксид приготвени во етанол-етил естер систем [43].

Во зависност од прекурсорите, растворувачите и количеството на употребената вода и амонијак, добиени се сферични честички од силициум диоксид со просечна големина која е во опсег од 50 nm до 2 μm. Слика 2.19 ги покажува првите примероци од така приготвените сфери од силициум диоксид [43].

Утврдено е дека брзината на реакција и големината на честичките силно зависат од растворувачите, прекурсорите и количеството на вода и амонијак. При испитување на различни алкохолни растворувачи, најголема брзина на реакција се остварила со метанол, а најмала брзина со *n*-бутанол. Исто така, конечната големина на честичките добиени при слични услови е најмала во метанол, а најголема во *n*-бутанол. Сепак, при користењето на алкохоли кои содржат повеќе од 2 атоми на јаглерод се појавува тенденција на ширење на распределбата на големината на честичките. Исто така, откриен е сличен сооднос од аспект на брзината на реакциите и големината на честичките при споредување на резултатите со различна големина на лигандот во прекурсорот. При најмали лиганди се добива најголема брзина на реакција и најситни честички, додека поголемите лиганди водат кон побавни брзини на реакција и покрупни честички. Установено е дека користењето на амонијакот е неопходно за формирањето сферични честички од силициум диоксид, бидејќи реакцијата на кондензација при

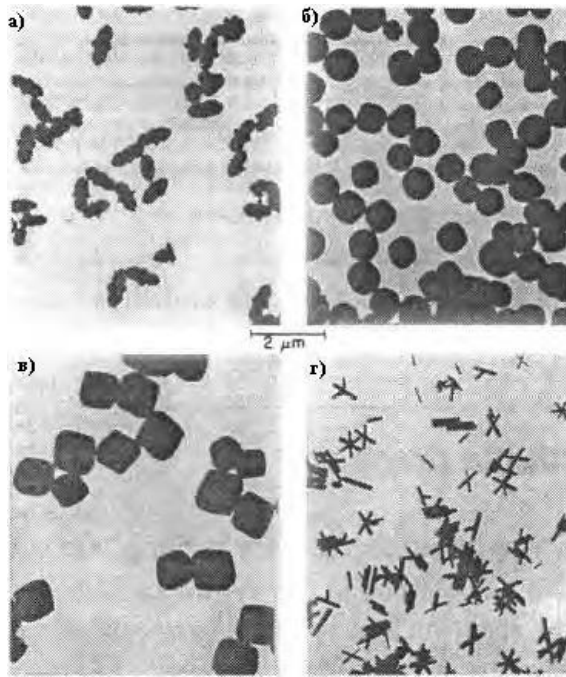
основни (фундаментални) услови дава тридимензионални структури наместо линеарна полимерна верига која се јавува при кисела средина.

И реакциите на хидролиза и реакциите на кондензација, како и сите други хемиски реакции, силно зависат од температурата на реакцијата. При покачени температури ќе дојде до драстично зголемување на брзината на реакција. Приготвувањето на колоидни сферични  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночестички со големина од 100 nm може да се искористи како уште еден пример за да се прикаже типичната процедура на присилена хидролиза [44]. Најпрвин смешан е  $\text{FeCl}_3$  раствор со  $\text{HCl}$ , а потоа растворот е разреден. Оваа смеша потоа се додава на претходно загреана  $\text{H}_2\text{O}$ , на температура од 95 до 99 °C, со константно мешање. Растворот се чува во затворен сад кој е претходно загреан на температура од 100 °C за време од 24 часа пред да биде подвргнат на калење во ладна вода. Високата температура помага за развивање на брза реакција на хидролиза и како резултат на тоа се добива големо презаситување, што доведува до формирање голем број на мали нуклеуси. Разредувањето пред загревањето на високи температури е мошне значајно за да се обезбеди контролирана нуклеација и последователен дифузишки лимитиран раст. Долгото време на стареење ќе овозможи да се окупнат честичките со што ќе се оствари дополнителна тесна распределба на големината на честичките.

#### 2.4.3. Контролирано ослободување јони

Контролираното ослободување на присутните ањони и/или катјони има значително влијание врз кинетиката на нуклеација и последователниот раст на оксидните наночестички, кое се постигнува со спонтано ослободување на ањони од органските молекули. На пример, добро познато е дека при загревање на растворот на уреа (карбамид),  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , доаѓа до ослободување на хидроксидни јони, кои може да предизвикаат таложеење на метални оксиди или хидроксици [45-47]. На пример, разложувањето на уреата се користи за контролирање на процесот на нуклеација при добивањето на  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : Eu наночестички. Итриум хлорид и европиум хлорид се растворени во вода и потоа рН вредноста на растворот е приспособена до  $\sim 1$  со помош на хлороводородна киселина или калиум хидроксид. Дополнително количество на уреа, обично 15x (15 пати), е растворено во растворот. Потоа температурата на растворот е покачена на температура  $> 80$  °C за време од 2 часа. Притоа се одвива бавно разложување на уреата и доаѓа до нагло нуклеирање на голем број нуклеуси кога ќе се достигне вредност за рН од  $\sim 4$  до 5.

Во принцип, одредени видови ањони се внесуваат во системот кои имаат улога како катализатори. Освен каталитичкиот ефект, ањоните ги засилуваат другите влијанија на процесот и морфологијата на наночестичките. Слика 2.20 покажува ТЕМ снимки од честички кои се добиени од раствори на  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HCl}$  при разни услови кои се наведени во табела 2.4 [48,49].



Слика 2.20. ТЕМ фотографии на различни наночестички од железо оксид и железо хидроксид, добиени од раствори на  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HCl}$  при различни услови кои се наведени во табела 3.4 [49].

Системите А, Б и В означуваат хематитни ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) дисперзни системи, додека системот Г акаганеит (akaganeite),  $\beta\text{-FeO(OH)}$ . Присуството на анјони може да создаде промена на површинските својства и меѓуповршинската енергија на наночестичките, а со тоа понатаму да влијае и на начинот на раст на честичката. Анјоните може да се инкорпорираат во структурата на наночестичките или да се адсорбираат врз нивната површина. Исто така, анјоните може да имаат значително влијание врз стабилноста на колоидниот дисперзен систем, кога наночестичките се стабилизирани со механизам на електростатска стабилизација.

Приготвувањето на кристални  $\text{ZnO}$  наночестички претставува друг пример за контролирано ослободување анјони. Прво се раствора цинк ацетат во метанол за да се формира раствор од цинк алкоксид како прекурсор и потоа прекурсорот на цинк алкоксид се хидролизира и се кондензира со цел да се формира цинк оксид колоид со литиум хидроксид како катализатор при положување на ултразвук при температура од  $0\text{ }^\circ\text{C}$  или на собна температура.

Подложувањето на ултразвук го забрзува ослободувањето на  $\text{OH}^-$  групите, што резултира во непосредна реакција за да се формира стабилна  $\text{ZnO}$  сол-фаза. Користењето на  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  или  $\text{Mg(OH)}_2$  создава заматени талози.  $\text{ZnO}$  наночестичките се  $\sim 3,5\text{ nm}$  во дијаметар во свежи (нови) сол-фази и  $\sim 5,5\text{ nm}$  за време од 5 дена во постари раствори. Стареењето на алкохолните  $\text{ZnO}$  колоиди е познато дека создава поголеми честички. Се претпоставува дека ацетатните групи се прикачуваат на површината на  $\text{ZnO}$  колоидите и со тоа тие ги стабилизираат колоидните дисперзни системи.

**Табела 2.4.** Краток преглед на параметрите на синтеза вклучувајќи ги и температурата и времето на стареење кои се користени за добивање на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а, б и в) или  $\beta$ -FeO(OH) наночестички кои се прикажани на слика 2.19 [48,49].

	Fe <sup>3+</sup> (M)	Cl <sup>-</sup> (M)	Почетна pH	Крајна pH	Температура (°C)	Време
<b>а</b>	0,018	0,104	1,3	1,1	100	24 часа
<b>б</b>	0,315	0,995	2	1	100	9 дена
<b>в</b>	0,09	0,28	1,65	0,88	100	24 часа
<b>г</b>	0,09	0,28	1,65	0,7	100	6 часа

#### 2.4.4. Реакции во гасна фаза

Наночестички, исто така, може да бидат добиени со реакции во гасна фаза, следејќи ги истите механизми кои беа дискутирани кај добивањето на наночестички во течен медиум. Главно, реакцијата и добивањето се одвиваат при покачени температури и под вакуум. Вакуум е потребен за да се обезбедни ниска концентрација на растечките специи со цел да се промовира дифузиски контролираниот последователен раст. Формираните наночестички обично се собираат на нелеплив супстрат кој е сместен во насоката на проток на гасот, на релативно ниска температура. Очигледно е дека само мал дел од наночестичките ќе се сместат на површината на супстратот. Исто така, наночестичките кои се сместени на супстратната површина може да не ја прикажуваат вистинската распределба на големината на сите честички. Исто така, тешко е да се воведат механизам на стабилизација за време на синтезата за да се спречи агломирањето на честичките. И покрај гореспоменатите предизвици, покажано е дека може да се добијат разни типови на наночестички по пат на реакции во гасна фаза. На пример, техниката на гасна агрегација е применета за добивање сребрени наночестички со 2–3 nm во дијаметар [50]. Друг пример е создавањето на високодисперзирани наночестички од силициум диоксид кои имаат дијаметар помал од 100 nm, со согорување на силициум тетраклорид со горилник за согорување на водород [51].

Забележано е дека наночестички, кои се формирани по пат на хомогена нуклеација и потоа наталожени на супстрати, може да мигрираат и се агломираат [52]. Откриени се два типа агломерати. Во едниот тип спаѓаат сферични честички со големи димензии, а во другиот тип спаѓаат честичките со форма на игла. Формирањето на издолжени честички вдоль скалестите рабови е откриено во системите на Au на (100) NaCl [53] и (111) CaF [54] супстрати, а во системите на Ag на (100) NaCl супстрати. Сепак, скалестите рабови не се секогаш потребни за формирањето на иглести кристали. На пример, формирани се кристални CdS нанопрачки со должина до неколку стотици



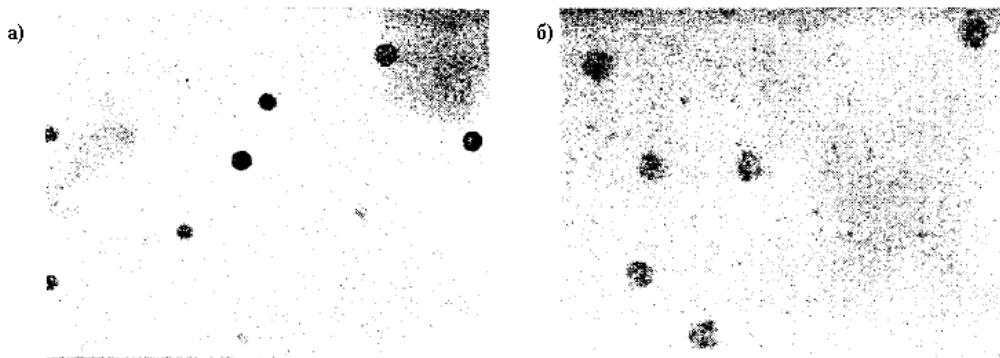
микрометри [55]. Извршен е раст на Au честички со дијаметри од неколку нанометри на разни оксидни супстрати како што се железо оксид,  $\gamma$ -алуминиум оксид и титан диоксид.

GaAs наночестички може да се добијат по пат на хомогена нуклеација од гасна фаза од органометални прекурсори [56]. Триметил галиум и  $AsH_3$  се користени како прекурсори, додека водородот е искористен како носечки гас и како редуцирачки реагенс. Реакцијата и нуклеацијата се појавуваат при температура од 700 °C при атмосферски притисок. GaAs наночестичките се собираат термодифузиски врз шуплив јаглероден филм во насоката на протокот на гасот при температура од 350 °C. Откриено е дека наночестичките се составени од монокристали на GaAs со дијаметри кои се протегаат од 10 до 20 nm. Освен тоа, зголемувањето на температурата на реакција и нуклеација резултира во зголемување на големината на честичките. Зголемената концентрација на прекурсорите има слично влијание на големината на честичките. Меѓутоа, промената на температурата и концентрацијата на прекурсорот има занемарливо влијание врз морфологијата на наночестичките.

#### 2.4.5. Фазна сегрегација во цврста состојба

Метални или полупроводнички наночестички во стаклена матрица обично се формираат со помош на хомогена нуклеација во цврста состојба. Првин посакуваниот метален или полупроводнички прекурсор се внесува и хомогено се распределува во растопите од стаклата од кои се добива стакло кое се топи при високи температури за време на процесот на добивање на стаклото, пред да се подложи на процес на калење на собна температура. Потоа стаклото се жари со загревање на температура приближна на температурата на витрификација и се задржува за претходно пропишаниот временски период. За време на жарењето, металните или полупроводничките прекурсори се претворени во метали или полупроводници. Како резултат на тоа, на презаситените места со метали или полупроводници се формираат наночестички со нуклеација и последователен раст по пат на дифузија во цврста состојба.

Хомогените стакла се направени со растворање на метали, во форма на јони, во стопеното стакло (растоп) и потоа се подложени на нагло ладење на собна температура. Во таквиот тип стакла металите остануваат во вид на јони. По повторното загревање до интермедиерното температурно подрачје, металните јони се редуцираат до метални атоми со одредени редуцирачки агенси како што е антимон оксидот, кој, исто така, се додава во стаклата. Металните наночестички, исто така, може да се нуклеираат со помош на ултравиолетово, рендгенско или гама-зрачење доколку се присутни јони кои се осетливи на зрачење, како што се јоните на цериумот. Последователниот раст на нуклеусите се одвива по пат на дифузија во цврста фаза [58]. На пример, стаклата со наночестички од злато [57], сребро [59] и бакар [60] може да бидат приготвени токму на овој начин. Иако металните јони може да бидат мошне растворливи во стаклата или во растопите од стакла, металните атоми е потребно да се здобијат со потребната дифузивност за да мигрираат низ стаклата и последователно да формираат нуклеуси [61].



Слика 2.21. ТЕМ микрофотографии на Cu и Ag наночестички во BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> стакло: а) 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50BaO-6SnO-6Cu<sub>2</sub>O и б) 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50BaO-4SnO-4Ag<sub>2</sub>O [61].

Овие нуклеуси понатаму ќе растат и ќе формираат наночестички со различни големини. Бидејќи дифузијата низ цврсто тело е релативно бавна, при формирањето на честички со иста големина релативно е лесно да се постигне дифузиски контролиран раст. На слика 2.21 се прикажани ТЕМ микрофотографии на Cu и Ag наночестички во стаклена матрица.

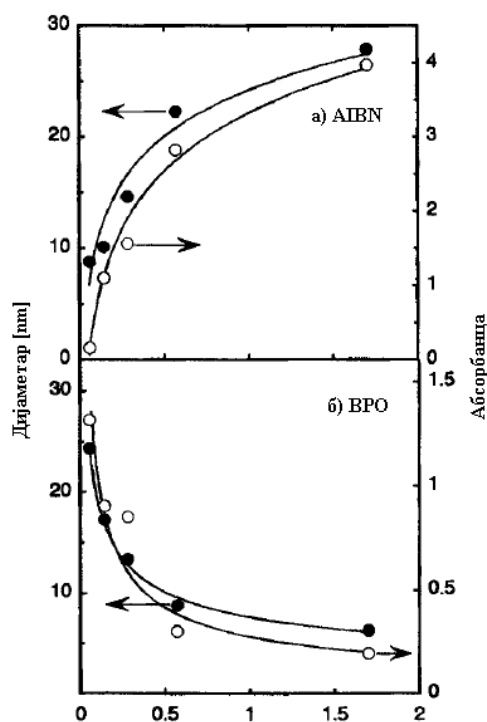
Исто така, може да се добијат наночестички кои се дисперзирани во стаклена матрица со помош на сол-гел постапка. Постојат два пристапа: (1) со мешање на претходно добиени колоидни дисперзни системи со сол-фазна матрица пред гелација и (2) приготвување хомогена сол-фаза која ги содржи потребните јони за формирањето на наночестичките и жарење на цврстиот продукт при покачени температури.

На пример, приготвени се силициум диоксид стакла кои се допингувани (онечистени) со Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S по пат на хидролиза и полимеризација на тетраетоксилсилан, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS, кадмиум ацетат, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, цинк ацетат, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O во диметил сулфоксид (DMSO), кој служи и како растворувач и како прекурсор за сулфур [62]. Прво кадмиумовиот и цинковиот прекурсор се растворени во DMSO. Откако ќе се добие хомоген раствор, се додаваат TEOS и вода. Смешата се рефлуксира на температура од 80 °C за време од 2 дена. Сувите гелови првин термички се третираат на 350 °C на воздух за да се отстранат заостанатите органски соединенија и потоа повторно се загреваат на температура од 500 и 700 °C во азотна атмосфера за време од 30 минути за секоја температура. Геловите пред да се загреат на покачени температури се безбојни и транспарентни, укажувајќи на хомогена стаклена фаза со отсуство на Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S наночестички. Стаклата стануваат жолти, при загревање на 500 °C во атмосфера на азот, што укажува на формирањето на Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S наночестички.

Наночестички од метали во полимерна матрица може да се добијат со редукција на метални јони со растење на полимерни вериги од радикали. Типичната процедура може да се прикаже со постапката за добивање на Ag наночестички во поли(метил метакрилат) (PMMA), како еден пример. Сребро трифлуороацетат (AgCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, AgTfa) и иницијаторите за полимеризација со радикали, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (AIBN) или бензоил пероксид (BPO), се растворени во метил метакрилат (MMA). Потоа

растворот е загреан и задржан на температура од 60 °C за околу 20 часа за да се заврши полимеризацијата на MMA; добиените Ag-PMMA примероци понатаму биле термички трерирани на 120 °C (што е малку над температурата на застаклување на PMMA) за време од 20 часа. Во овој процес, металните јони биле редуцирани до метални јони со растењето на радикалите на полимерната верига и со понатамошните метални јони кои се нуклеирани за да дојде до формирање на наночестичките. Се смета дека повторното загревање на повисоки температури е за да се развие понатамошен раст на веќе формираните метални нуклеуси. Сепак, не е целосно јасно колкаво е зголемувањето на наночестичките и развивањето на распределбата на големината на честичките за време на таквиот третман на повторно загревање.

Видот и концентрацијата на иницијаторите на полимеризацијата имаат значително влијание на големината и распределбата на големината на формираните метални наночестички, како што е прикажано на слика 2.22. Иако сите останати експериментални услови се исти, промената на концентрацијата и видот на полимерните радикали покажуваат различни влијанија на големината на Ag честичките. При стационарни услови, како што е применето во погоре објаснетото добивање на Ag-PMMA композит, концентрацијата на полимерните радикали е пропорционална на почетната концентрација на иницијаторите. Поради тоа, зголемената концентрација на полимерните иницијатори се очекува да резултира во зголемено количество на радикалите на полимерната верига, при што ќе се промовира редукцијата на металните јони и со тоа ќе се создадат повеќе метални атоми за нуклеација (поголема концентрација или презаситување).



Слика 2.22. Соодноси помеѓу просечниот дијаметар на Ag честички (темните кругови), интензитетите на пиковите на површинската плазмон апсорпција на Ag кластери при приближно 420 nm (белите кругови) и концентрацијата на иницијаторите.

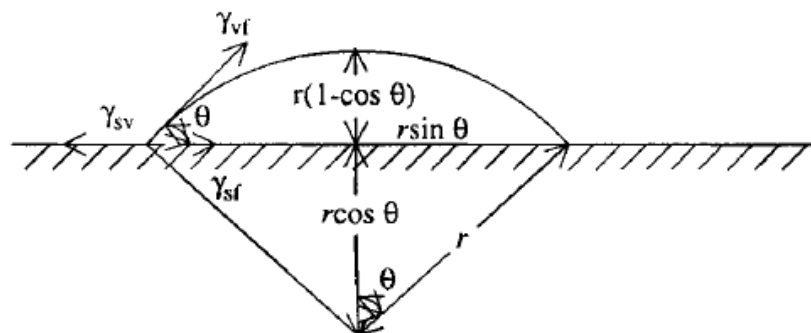
Претходната дискусија укажува дека поголемото презаситување овозможува помала големина на нуклеусите, но генерира поголем број на нуклеуси. Ова ги објаснува резултатите кои се прикажани на слика 2.22(б), која покажува дека големината на Ag наночестичките се намалува со зголемувањето на концентрација на ВРО иницијаторот. Меѓутоа, сликата 2.22(а) покажува спротивен однос каде што големината на наночестичките се зголемува со зголемувањето на концентрацијата на AIBN иницијаторот. Можно објаснение за овие резултати е дека бензоилокси радикалите имаат оксидациона моќ во однос на металните јони, додека изобутиронитрилните радикали немаат. Освен тоа, високата концентрација на метални јони ќе го фаворизира процесот на површински лимитираниот раст, што ќе води кон широка распределба на честичките. Суперпарамагнетен нанокристален  $\text{Fe}_{63,5}\text{Cr}_{10}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$  во форма на лента со ширина од  $\sim 10 \text{ nm}$  и дебелина од  $\sim 25 \text{ }\mu\text{m}$  е добиен со помош на техниката на брзо ладење на млаз од растоп врз ротирачки диск, придружено со жарење на покачени температури во атмосфера од аргон [63]. Просечната големина на зрната се протега од  $\sim 5 \text{ nm}$  до  $\sim 10 \text{ nm}$  во зависност од зголемувањето на температурата на жарење која е во опсег од 775 K до 850 K [63].

## 2.5. Добивање наночестички по пат на хетерогена нуклеација

### 2.5.1. Основи на хетерогена нуклеација

Кога ќе дојде до формирање нова фаза на површината на друг материјал, процесот се нарекува хетерогена нуклеација. Да го разгледаме процесот на хетерогена нуклеација на рамен цврст супстрат. При претпоставка дека растечките специи во гасната фаза доаѓаат во контакт со површината на супстратот, овие растечки специи ќе дифундираат и ќе се агрегираат со цел да формираат нуклеуси во форма на капка при натопување, како што е прикажано на слика 2.23. Слично како кај хомогената нуклеација, постои намалување на Гибсовата слободна енергија и зголемување на површинската или меѓуповршинската енергија. Вкупната промена на хемиската енергија,  $\Delta G$ , поврзана со формирањето на овој нуклеус, е дадена со равенството:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta \mu_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{vf} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (2.43)$$



Слика 2.23. Шематски приказ на процесот на хетерогена нуклеација со сите соодветни површински енергии во рамнотежа.

каде  $r$  е просечната димензија (радиусот) на нуклеусот,  $\Delta\mu_v$  е промената на Гибсовата слободна енергија по единица волумен,  $\gamma_{vf}$ ,  $\gamma_{fs}$  и  $\gamma_{sv}$  се површинската или меѓуповршинската енергија на гасна фаза–нуклеус, нуклеус–супстрат и супстрат–гасна фаза меѓуповршините, соодветно. Соодветните геометриски константи се дадени со равенките:

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos\theta) \quad (2.44)$$

$$a_2 = \pi\sin^2\theta \quad (2.45)$$

$$a_3 = 3\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^2\theta) \quad (2.46)$$

каде  $\theta$  е контактниот агол, кој зависи само од површинските својства на површината или вклучените меѓуповршини и е дефиниран со Јунговото равенство:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf}\cos\theta \quad (2.47)$$

Слично на хомогената нуклеација, формирањето нова фаза резултира во намалување на Гибсовата слободна енергија, но истовремено доаѓа до зголемување на вкупната површинска енергија. Нуклеусот ќе биде стабилен само кога е поголем од критичната големина (радиус),  $r^*$ :

$$r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{vf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})}{3a_3\Delta G_v} \quad (2.48)$$

а критичната енергетска бариера,  $\Delta G^*$ , е дадена со изразот:

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1\gamma_{vf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})^3}{27a_3^2\Delta G_v} \quad (2.49)$$

Со замена на сите геометриски константи, добиваме:

$$r^* = \frac{2\pi\gamma_{vf}}{\Delta G_v} \left\{ \frac{\sin^2\theta \cdot \cos\theta + 2\cos\theta - 2}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right\} \quad (2.50)$$

$$\Delta G^* = \left\{ \frac{16\pi\gamma_{vf}}{3(\Delta G_v)^2} \right\} \left\{ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right\} \quad (2.51)$$

Споредувајќи го ова равенство со равенката (2.6), може да забележиме дека првиот член ја претставува вредноста на критичната енергетска бариера за хомогена нуклеација, додека вториот член од равенството претставува фактор на натопување. Кога контактниот агол е  $180^\circ$ , т.е. новата фаза воопшто не го натопува супстратот, факторот на натопување е еднаков на 1 и критичната енергетска бариера ќе стане еднаква со онаа на хомогената нуклеација. Во случај кога контактниот агол е помал од  $180^\circ$ , енергетската бариера секогаш ќе биде помала од онаа на хомогената нуклеација, што го објаснува фактот дека хетерогената нуклеација полесно се одвива во однос на хомогената

нуклеација во најголемот број случаи. Кога контактниот агол е  $0^\circ$ , факторот на натопување ќе биде нула и нема да постои енергетска бариера за формирањето на нова фаза. Пример за таков случај е материјалот кој се таложи е од ист материјал како и супстратот.

За добивањето на наночестички или квантни точки на супстрати потребно е  $\theta > 0$ , при што Јунговиот израз ќе добие облик:

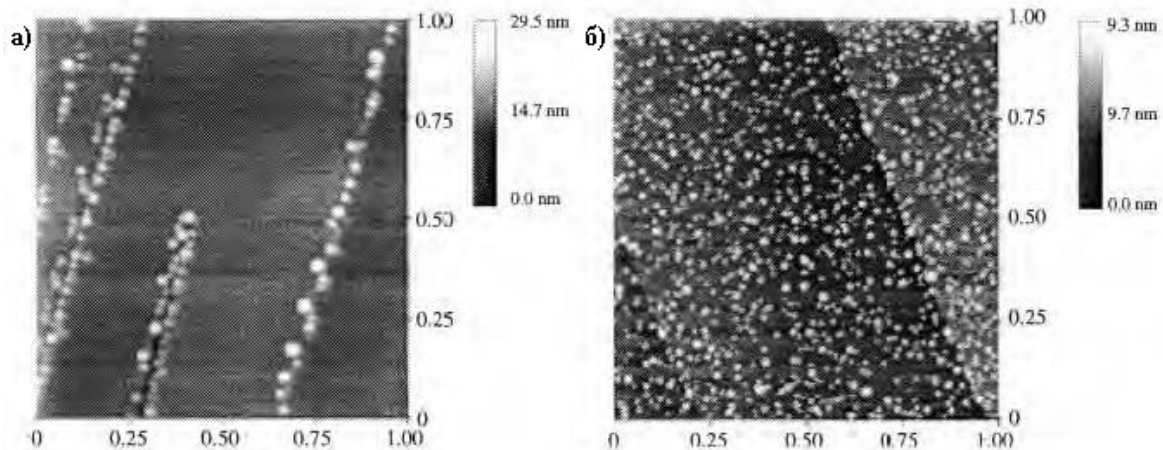
$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (2.52)$$

Таквиот тип на нуклеација генерално се нарекува раст на островчиња (island) (или Волмер–Веберов механизам на раст) во научната заедница која се занимава со проучувањето на тенките филмови [52]. Другите два нуклеациски механизма се раст на слој (или Франк ван дер Мервеов механизам на раст) или раст на слој плус островче (или Странски–Крастанов механизам на раст).

### 2.5.2. Добивање наночестички

Предложени се разни методи за да се генерираат хомогени површински дефекти кои ќе имаат улога на центри за нуклеација, во кои спаѓаат термичка оксидација [64], расејување (бомбардирање) со јони и термичка оксидација [65] или Ar плазма и прикриена термичка оксидација [66]. Металите кои се доведени во гасна состојба како гасните фази на среброт или златото имаат тенденција да формираат мали честички на супстрат од високо ориентиран пиролитички графит (HOPG) [67]. Така формираните наночестички се тесно поврзани со површинските дефекти на супстратот [65,67,68]. Кога рабовите се единствените дефекти на површините на супстратот, честичките се концентрирани само околу овие рабови. На пример, металните атоми на супстратот ќе дифундираат и ќе формираат честички кои ќе се бидат концентрирани на скалестите рабови, бидејќи скалестите рабови на супстратот претставуваат преферирани места за нуклеација поради нивната високоенергетска состојба. Сепак, кога станува збор за дефекти како површинските вдлабнати, наночестичките се распределени низ целата површина на супстратот, како што е прикажано на слика 2.24 [68].

Добиени се наночестички од никел, на супстрат од HOPG, со дијаметар во опсег од 20 до 600 nm со тесна распределба на големината со помош на водородно коеволуциско електрохемиско таложење. Хемикалиите кои биле користени при синтезата се  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а pH на растворот била одржувана на 8,3 за време на добивањето.



Слика 2.24. Слика добиена со микроскопија заснована на меѓу(атомски) сили (AFM или SFM) на сребрени наночестички кои се наоѓаат на HOPG-298 графитни супстрати: а) растот се јавува само на рабните дефекти во првобитниот супстрат и б) растот се јавува на сите места каде што се присутни површински дефекти[68].

Формирани се GaAs наночестички со големина од 2,5 до 60 nm на сфери со голема површина составени од аморфен силициум диоксид (~ 100 nm) со епитаксијален раст на молекуларен сноп (MBE) [69]. Синтезата на GaAs наночестичките започнува при ~580 °C при услови кои вообичаено се користат за раст на висококвалитетни епитаксијални филмови. GaAs наночестичките кои се поголеми од 3,5 nm поседуваат добро кристално подредување на кристалите со ист параметар на решетката како оној кај крупните материјали. Така приготвените GaAs наночестички се покриени со тенок слој од оксиди, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, со 1 до 1,5 nm во дебелина.

Треба да се напомене дека формирањето наночестички по пат на хетерогена нуклеација се разликува од добивањето со реакции од гасна фаза. За хомогена нуклеација во гасна фаза, честичките првин се формирани во гасната фаза и потоа се наталожени на површината на супстратот, додека кај хетерогената нуклеација, растечките спечии доаѓаат во контакт со површината на супстратот и потоа формираат нуклеуси на неа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. C. Parker (ed.) *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum, New York, 1985.
2. J. J. Jewell, J. P. Harbison, A. Scherer, Y. H. Lee, and L. T. Florez, *IEEE J. Quant. Electron.* 27, 1332 (1991).
3. M. Haruta and B. Delmon, *J. Chim. Phys.* 83, 859 (1986).
4. A. E. Nielsen, *Kinetic of Precipitation*, MacMillan, New York, 1964.
5. R. Williams, P. M. Yocom, and F. S. Stofio, *J. Colloid Interf. Sci.* 106, 388 (1985).
6. M. Faraday, *Phil. Trans.* 147, 145 (1857).
7. J. Turkevich, J. Hillier, and P. C. Stevenson, *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55 (1951).
8. J. Turkevich, *Gold Bull.* 18, 86 (1985).
9. H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, and K. Adachi, *Chem. Lett.* 905 (1976).
10. H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A12, 1117 (1978).
11. A. Henglein, B.G. Ershov, and M. Malow, *J. Phys. Chem.* 99, 14129 (1995).
12. L. D. Rampino and F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2745 (1941).
13. R. A. Salkar, P. Jeevanandam, S. T. Aruna, Y. Kolytyn and A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* 9, 1333 (1999).
14. M. Gutierrez and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 91, 6687 (1987).
15. M. T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7401 (1994).
16. J. A. Becker, R. Schafer, R. Festag, W. Ruland, J. H. Wendorff, J. Pebler, S. A. Quaiser, W. Helbig, and M. T. Reetz, *J. Chem. Phys.* 103, 2520 (1995).
17. K. H. Lieser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 188 (1969).
18. V. K. La Mer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 1270 (1952).
19. K. Chou and C. Ren, *Mater. Chem. Phys.* 64, 241 (2000).
20. A. Henglein, *Chem. Mater.* 10, 444 (1998).
21. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science* 272, 1924 (1996).
22. P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, and F. Fiévet, *Adv. Mater.* 13, 1032 (1998).
23. S. A. Majetich and A. C. Carter, *J. Phys. Chem.* 97, 8727 (1993).
24. A. L. Smith, *Particle Growth in Suspensions*, Academic Press, New York, 1983.
25. A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, and J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* 100, 7212 (1996).
26. R. L. Wells, M. F. Self, A. T. McPhail, S. R. Auuchon, R. C. Wandenberg, and J. P. Jasinski, *Organometallics* 12, 2832 (1993).
27. S. R. Aubuchon, A. T. McPhail, R. L. Wells, J. A. Giambra, and J. R. Bowser, *Chem. Mater.* 6, 82 (1994).



28. O. I. Mičić, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, and N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* '99, 7754 (1995).
29. O. I. Mičić, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 98, 4966 (1994).
30. M. Guglielmi, A. Martucci, E. Menegazzo, G. C. Righini, S. Pelli, J. Fick, and G. Vitrant, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 1017 (1997).
31. L. Spanhel, E. Arpac, and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 147&148, 657 (1992).
32. W. C. Johnson, J. B. Parsons, and M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* 36, 2561 (1932).
33. A. Addaniano, *J. Electrochem. Soc.* 108, 1072 (1961).
34. J. W. Hwang, S. A. Hanson, D. Britton, J. F. Evans, K. F. Jensen, and W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* 7, 517 (1995)
35. J. E. Andrews and M. A. Littlejohn, *J. Electrochem. Soc.* 122, 1273 (1975).
36. Y. Xie, Y. Qian, W. Wang, S. Zhang, and Y. Zhang, *Science* 272, 1926 (1996).
37. J. L. Coffey, M. A. Johnson, L. Zhang, and R. L. Wells, *Chem. Mater.* 9, 2671 (1997).
38. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, New York, 1979.
39. J. Livage, F. Babonneau, and C. Sanchez, in *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, ed. L.C. Klein, Kluwer, Boston, MA, p. 39, 1994.
40. E. Matijević, *Acc. Chem. Res.* 14, 22 (1981).
41. E. Matijević, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 57, 95 (1976).
42. W. Stöber, A. Finx, and E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.* 26, 62 (1968).
43. E. Matijević and P. Schemer, *J. Colloid Interf. Sci.* 63, 509 (1978).
44. E. Matijević and W. P. Hsu, *J. Colloid Interf. Sci.* 118, 506 (1987).
45. D. Sordelet and M. Akinc, *J. Colloid Interf. Sci.* 122, 47 (1988).
46. G. Wakefield, E. Holland, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison, *Adv. Mater.* 13, 1557 (2001).
47. E. Matijević, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15, 483 (1985).
48. E. Matijević, *J. Colloid Interf. Sci.* 58, 374 (1977).
49. S.A. Nepijko, D.N. Levlev, W. Schulze, J. Urban, and G. Ertl, *Chem. Phys. Chem* 3, 140 (2000).
50. E. Wagner and H. Brihner, *Angew. Chem.* 72, 744 (1960).
51. M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
52. S. A. Nepijko, H. Hofmcister, H. Sack-Kongehl, and R. Schlogl, *J. Cryst. Growth* 213, 129 (2000).
53. J. Viereck, W. Hoheisel, and F. Trager, *Surf. Sci.* 340, L988 (1995).
54. A. E. Romanov, I. A. Polonsky, V. G. Gryaznov, S. A. Nepijko, T. Junghannes, and N. I. Vitryhovski, *J. Cryst. Growth* 129, 691 (1993).

55. M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.
56. S. D. Stookey, *J. Am. Ceram. Soc.* 32, 246 (1949).
57. R. H. Doremus, in *Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts*, the American Ceramic Society, Columbus, OH, p. 117, 1967.
58. R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.* 41, 414 (1965).
59. R. H. Doremus, S.-C. Kao, and R. Garcia, *Appl. Opt.* 31, 5773 (1992).
60. K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, and A. J. Ikushima, *J. Opt. Soc. Am. B* 11, 1236 (1994).
61. E. Cordoncillo, J. B. Carda, M. A. Tena, G. Monros, and P. Escribano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 1043 (1997).
62. V. Franco, C. F. Conde, A. Conde, L. F. Kiss, D. Kapths, T. Kemény, and I. Vincze, *J. Appl. Phys.* 90, 1558 (2001).
63. H. Change and A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5588 (1991).
64. H. Hövel, Th. Becker, A. Bettac, B. Reihl, M. Tschudy, and E. J. Williams, *J. Appl. Phys.* 81, 154 (1997).
65. X. Q. Zhong, D. Luniss, and V. Elings, *Surf. Sci.* 290, 688 (1993).
66. Y.O. Ahn and M. Seidl, *J. Appl. Phys.* 77, 5558 (1995).
67. A. Stabel, K. Eichhorst-Gerner, J. P. Rabe, and A. R. González-Elipse, *Langmuir* 14, 7324 (1998).
69. C. J. Sandroff, J. P. Harbison, R. Ramesh, M. J. Andrejco, M. S. Hegde, D. M. Hwang, C. C. Change, and E. M. Vogel, *Science* 245, 391 (1989).
70. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, University of Washington, USA, Imperial College Press, 2004.

# Поглавје 3

## ЕДНОДИМЕНЗИОНАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ: НАНОЖИЦИ И НАНОПРАЧКИ

### 3.1. Вовед

Еднодимензионалните наноструктури се нарекувани со разни имиња, вклучувајќи ги и следниве термини: вискерси (whiskers), влакна или фибрили (fibrils), наножици (nanowires) или нанопрачки (nanorods). Во голем број случаи, нанотубулите (nanotubules) и нанокаблите, исто така, се разгледуваат како еднодимензионални структури. Иако вискерсите и нанопрачките главно се сметаат дека се пократки од влакната и наножиците, дефиницијата е често арбитарна. Освен тоа, еднодимензионалните структури со дијаметри во опсег од неколку нанометри до неколку стотици микрометри се нарекувани вискерси или влакна во постарата литература, додека термините наножици и нанопрачки за структури со дијаметри кои не надминуваат неколку стотици нанометри претежно се користат во новата литература. Ќе откриеме, со читањето на ова поглавје, дека многу основни разбирања и техники за раст на еднодимензионалните наноструктури се базирани на истражување на растот на вискерсите и влакната, но со помал акцент на нанометарската скала. Во ова поглавје наизменично ќе бидат користени различни термини за еднодимензионалните наноструктури, иако наножиците главно поседуваат повисок сооднос на димензиите во однос на соодносот кај нанопрачките [81].

Развиени се многу техники за добивање и формирање на еднодимензионални наноструктурни материјали, сепак, поопсежно се проучени неколку техники, додека останатите имаат привлечено далеку помало внимание.

Овие техники генерално може да бидат групирани во четири категории:

- 1) Спонтан раст:
  - а) Испарување (или растворање)–кондензација;
  - б) Парча (или раствор)–течно–цврсто (VLS – Vapor Liquid Solid или SLS –Solid Liquid Solid) раст;
  - в) Рекристализација предизвикана од напрегање.
- 2) Добивање базирано на шаблон (Template-based):
  - а) Галванизирање и електрофоретско таложење;
  - б) Полнење со колоиден дисперзен систем, растоп или раствор;
  - в) Претворба со хемиска реакција.
- 3) Електроиспредување (англ. „*Electrospinning*“);
- 4) Литографија.

Техниките за добивање со спонтан раст, добивање базирано на шаблон и електроиспредување се сметаат дека се bottom–up пристапи, додека литографијата претставува top–down техника. Техниката со спонтан раст вообичаено резултира во формирање на монокристални наножици или нанопрачки во долж преференцијалниот правец на раст на кристалот кој зависи од кристалната структура или од површинските својства на материјалот од кој е составена наножицата. Со добивањето базирано на шаблон најчесто се создаваат поликристални или аморфни продукти. Слично на претходното поглавје, во ова поглавје ќе бидат опфатени сите типови наножици, нанопрачки и нанотубули од различни материјали вклучувајќи ги металите, полупроводниците, полимерите и оксидите кои се изолатори. Ова поглавје е фокусирано на фундаментите и принципите на главните методи за добивање еднодимензионални материјали. За подетални информации во врска со конкретни материјали, читателите се упатуваат на сеопфатниот преглед на добивањето, карактеризацијата и примената на еднодимензионални материјали [1]. Јаглеродните наноцевки, како посебна група наноматеријали, заслужуваат посебно внимание и поради тоа ќе бидат понатаму одделно продискутирани.

## 3.2. Спонтан раст

Спонтаниот раст претставува процес за кого движечка сила е намалувањето на Гибсовата слободна енергија или хемискиот потенцијал. Намалувањето на Гибсовата слободна енергија вообичаено се остварува при одвивањето на фазна трансформација, хемиска реакција или ослободување од напрегање на материјалот. За формирањето на наножици или нанопрачки е потребен анизотропен раст, т.е. побрз раст на кристалот во долж одредена ориентација во однос на останатите правци. Наножици со униформна големина, т.е. ист дијаметар во долж должниот правец за дадена наножица може да се добие кога кристалот ќе продолжи да расте во еден правец, додека нема да се одвива раст во другите правци. Кај спонтаниот раст, за даден материјал и дадени услови на раст, дефектите и нечистотиите кои се наоѓаат на површините на кои се одвива растот може да имаат значителна улога во одредувањето на морфологијата на финалните продукти.

### 3.2.1. Раст со испарување (растворање)–кондензација

Процесот на испарување–кондензација, исто така, се нарекува и процес на пареа–цврсто (VS); сепак, дискусијата во овој дел нема да биде ограничена на едноставниот процес испарување–кондензација. Може да бидат вклучени хемиски реакции помеѓу разни прекурсори со цел да се создадат посакуваните материјали. Секако, тука е вклучен и растот на нанопрачки од раствор. Движечката сила за добивањето на нанопрачки и наножици со спонтан раст претставува намалувањето на Гибсовата слободна енергија, што произлегува од рекристализацијата или намалувањето на степенот на презаситување. Наножици или нанопрачки кои се добиени со методите на испарување–кондензација обично се монокристали со неколку несовершености. Формирањето наножици, нанопрачки или нанотубули по пат на испарување (или растворање)–кондензација се јавува поради анизотропниот раст. Познати се неколку механизми поради кои доаѓа до анизотропен раст, на пример:

- 1) Различните рамнини на еден кристал поседуваат различни брзини на раст. На пример, кај силициумот со дијамантска структура, брзината на раст на {111} рамнините е помала од брзината на раст на {110} рамнините.
- 2) Присуството на несовершености во одредени кристални правци како што се завојните дислокации.
- 3) Преференцијалното акумулирање на примеси или онечистувањето со примесите на одредени фацети.

Пред да го дискутираме во детали растот на различни наножици со помош на методот на испарување–кондензација, најпрво да ги разгледаме фундаментите на раст на еден кристал. Растот на кристалот генерално може да се смета како хетерогена реакција, а типичниот раст на еден кристал се одвива во повеќе стадиуми по следниов редослед, како што е скицирано на слика 3.1:

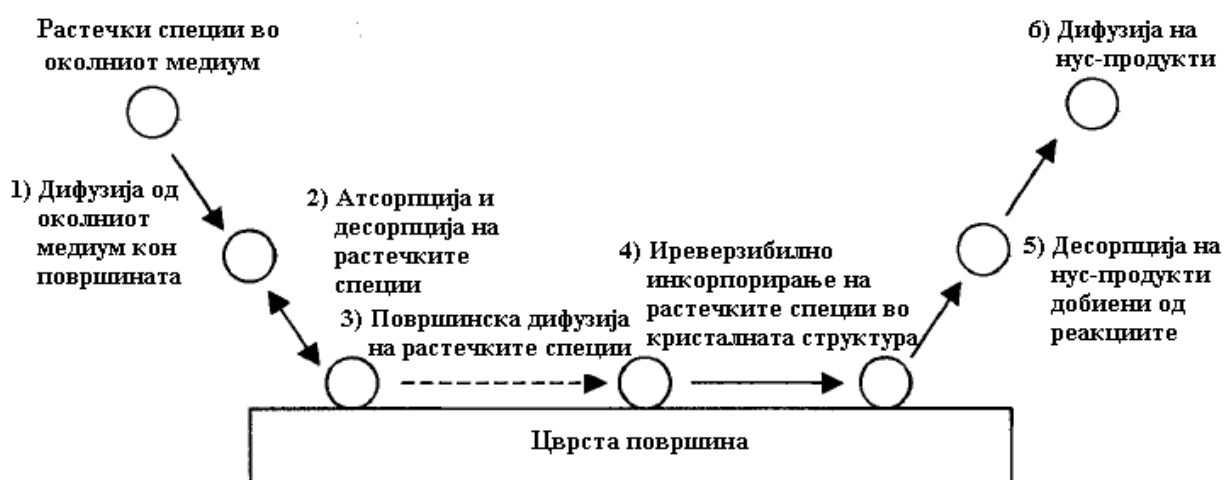
- 1) Дифузија на растечките специи од околниот медиум (како што е пареата или течната фаза) до површината на која се одвива растот, која главно се смета дека се одвива доволно брзо и, поради тоа, не претставува стадиум кој ја лимитира (одредува) вкупната брзина на процесот.
- 2) Атсорпција и десорпција на растечките специи врз и од површината на која се одвива растот. Овој стадиум може да биде лимитирачки стадиум кој ќе ја одреди брзината на вкупниот процес, доколку презаситувањето или концентрацијата на растечките специи е ниска.
- 3) Површинска дифузија на атсорбираните растечки специи. За време на површинската дифузија, атсорбираните специи може да бидат или инкорпорирани во местото на кое се одвива растот, што придонесува за раст на кристалот, или да бидат отстранети од површината.
- 4) Раст на површината по пат на иреверзибилно инкорпорирање на атсорбираните растечки специи во кристалната структура. Во случај на доволно големо

презаситување или висока концентрација на растечките специи, овој стадиум ќе биде лимитирачки и тој ќе ја одреди брзината на вкупниот процес.

- 5) Доколку се создадени нуспродукти на површината за време на растот, овие нуспродукти ќе се десорбираат од растечката површина, при што растечките специи ќе може да се атсорбираат врз површината и со тоа процесот може да продолжи.
- 6) Хемикалиите кои се нуспроизвод дифундираат од површината, при што ги ослободуваат местата за раст, со што се овозможува продолжување на растот.

Во најголемиот број случаи на раст на кристалите, лимитирачки стадиум на процесот претставува или атсорпцијата–десорпцијата на растечките специи на површината на која се одвива растот (стадиум 2) или растот на површината (стадиум 4). Кога стадиумот 2 е лимитирачки стадиум, брзината на раст е одредена од брзината на кондензација,  $J$  ( atoms/cm<sup>2</sup> · s), која зависи од бројот на атсорбираните растечки специи врз површината на која се одвива растот и таа е право пропорционална на притисокот на пареата или концентрацијата,  $P$ , на растечките специи во пареата (гасната фаза), како што е прикажано со следново равенство:

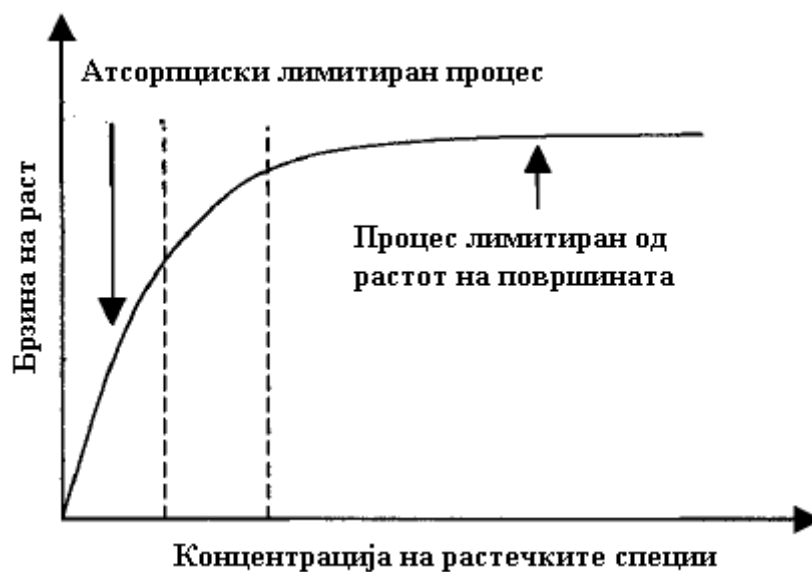
$$J = \frac{\alpha \sigma P_0}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3.1)$$



Слика 3.1. Шематски приказ на шесте стадиуми на раст на кристал, кој главно може да се смета како хетерогена реакција, а типичниот раст на кристалот се одвива според прикажаниот редослед.

каде  $\alpha$  е коефициент на вградување (accommodation coefficient),  $\sigma = (P - P_0)/P_0$  е презаситувањето на растечките специи во пареата во која  $P_0$  претставува рамнотежен притисок (напон) на параа на кристалот при температура  $T$ ,  $m$  е атомската маса на растечките специи и  $k$  е Болцманова константа. Коефициентот  $\alpha$  го претставува делот од растечки специи кои доаѓаат во контакт со површината на која се одвива растот и кои се сместуваат на оваа површина, а тој претставува својство кое зависи од типот на

површината. Површина со висок коефициент на вградување ќе има голема брзина на раст во споредба со површини со низок коефициент на вградување. Значителната разлика во коефициентите на вградување кај различни рамнини ќе резултира во анизотропен раст. Кога концентрацијата на растечките специи е многу ниска, голема е веројатноста адсорпцијата да биде лимитирачки стадиум на брзината на процесот. За даден систем, брзината на раст линеарно ќе се зголемува со зголемувањето на концентрацијата на растечките специи. Понатамошното зголемување на концентрацијата на растечките специи ќе резултира во промена од адсорпциски лимитиран процес кон лимитиран процес од растот на површината. Кога растот на површината ќе стане лимитирачки стадиум, брзината на раст станува независна од концентрацијата на растечките специи, како што е шематски прикажано на слика 3.2.



Слика 3.2. Однос помеѓу брзината на раст и концентрацијата на реактантот. При ниска концентрација, растот е дифузиски лимитиран и според тоа линеарно се зголемува со зголемувањето на концентрацијата на реактантот. При висока концентрација, реакцијата на површината е лимитирачки стадиум и оттука брзината на раст ќе стане независна од концентрацијата на реактантот.

Високата концентрација или големиот напон на пареи на растечките специи во гасната фаза ќе ја зголемат веројатноста за формирање дефекти, како што се вклучените примеси или грешките во подредувањето (пакување или редослед) на атомите. Освен тоа, високата концентрација може да резултира во секундарна нуклеација врз површината на која се одвива растот или во хомогена нуклеација, која ефективно ќе го стопира епитаксијалниот раст на кристалот или растот на монокристал.

Растечките специи кои доаѓаат во контакт со површината на која се одвива растот може да бидат опишани во однос на времето на задржување на површината и/или дифузиското растојание кое треба да го поминат пред да бидат одведени назад во пареата (гасната фаза). Времето на задржување,  $\tau_s$ , на растечките специи на површината е објаснето со следново равенство:

$$\tau_s = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right) \quad (3.2)$$

каде  $v$  претставува вибрационата фреквенција на адатомот, т.е. адсорбираните растечки специи, на површината (типично  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), а  $E_{des}$  е десорпционата енергија која е потребна за растечките специи да се вратат назад во пареата. За време на задржувањето на површината на која се одвива растот, растечките специи ќе дифундураат низ површината со коефициент на површинска дифузија,  $D_s$ , кој е даден со равенката:

$$D_s = \frac{1}{2} a_0 v \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \quad (3.3)$$

каде  $E_s$  е активациската енергија за површинска дифузија и  $a_0$  е големината на растечките специи. Просечното дифузиско растојание,  $X$ , за растечките специи од инцидентната страна ќе биде:

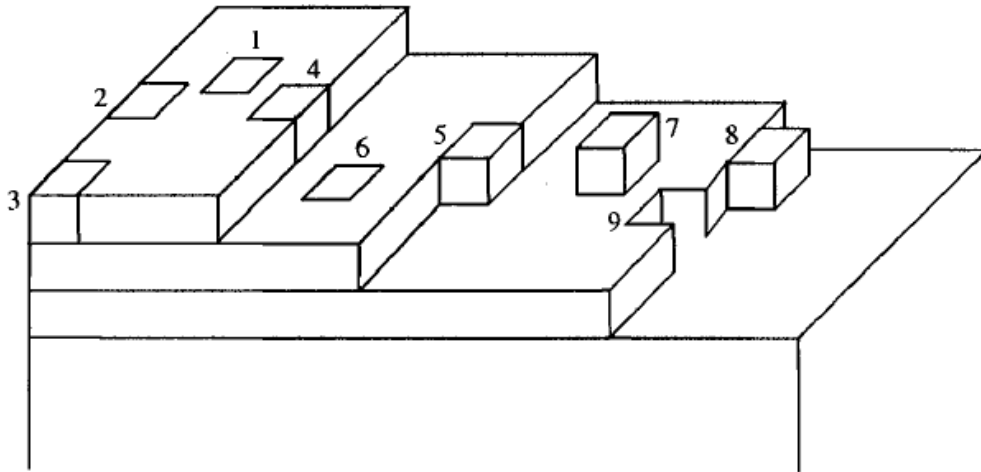
$$X = \sqrt{2D_s\tau_s} = a_0 \exp\left(\frac{E_{des}-E_s}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Јасно е дека во површината на кристалот, доколку просечното дифузиско растојание е многу подолго од растојанието помеѓу две места на раст како што се двојните скалести премини на површината (kinks) или рамните рабови на површината (ledges), сите адсорбирани растечки специи ќе бидат инкорпорирани во кристалната структура и коефициентот на вградување ќе биде единица. Доколку просечното дифузиско растојание е многу пократко од растојанието помеѓу местата на кои се одвива растот, сите адатоми ќе се вратат назад во гасната фаза (пареата) и коефициентот на вградување ќе биде нула. Коефициентот на вградување зависи од енергијата на десорпција, активациската енергија за површинска дифузија и густината (зачестеноста) на местата на раст.

Кога стадиум 2 ќе се одвива доволно брзо, растот на површината, т.е. стадиумот 4, ќе стане лимитирачки стадиум на брзината на процесот. Различни рамнини на даден кристал имаат различна атомска густина и атомите на различните рамнини поседуваат различен број незаситени врски (исто така, се наречени раскинати врски или имобилизирани слободни радикали), па како резултат на тоа ќе дојде до различна површинска енергија. Таквата разлика во површинската енергија или во бројот на раскинатите хемиски врски води до различни механизми на раст и различни брзини на раст. Според теоријата на повторливо верижно поврзување (PBC) (англ. „*Periodic Bond Chain theory*“), која е развиена од Хартман (Hartman) и Пердок (Perdok) [2], сите кристални рамнини може да се категоризираат во три групи врз основа на бројот на раскинатите повторливи верижни врски за дадена рамнина: рамна површина, скалеста површина и површина со двоен скалест премин. Бројот на раскинатите повторливи верижни врски може да се разгледува во поедоставена смисла како број на раскинати врски по атом за дадена рамнина. Најпрво да го разгледаме механизмот на раст на рамна површина.



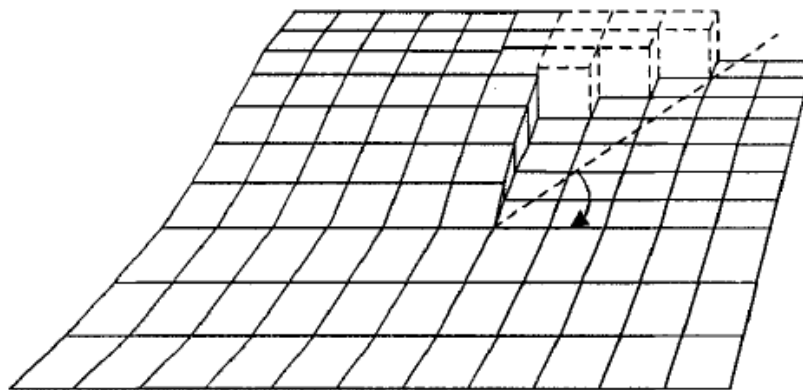
За една рамна површина, развиена е таканаречената класична теорија на скалест раст од страна на Косел (Kossel), Странски (Stranski) и Волмер (Volmer), која, исто така, се нарекува KSV теорија [3]. Тие препознале дека кристалната површина, на атомска скала, не е глатка, рамна или континуирана, па таквите дисконтинуитети се одговорни за растот на кристалот. За да го илустрираме механизмот на скалест раст, да земеме како пример една {100} површина на прост кубен кристал и да го замислиме секој атом како коцка кој има координациски број 6 (шест хемиски врски), како што е шематски прикажано на слика 3.3. Кога еден атом ќе се атсорбира врз површината, тој по случаен пат ќе дифундира (патува) на таа површина. Кога овој атом ќе дојде до некое енергетски фаворизирано (поволно) место, тој неревверзибилно ќе се инкорпорира во кристалната структура и како резултат на тоа ќе дојде до раст на површината. Меѓутоа, тој може повторно да се врати во пареата. На рамната површина еден атсорбиран атом може да најде на различни места кои имаат различни енергетски нивоа. При атсорбирање на еден атом на недовршени атомски рамнини (англ. „terrace“) ќе се формира една хемиска врска помеѓу атомот и површината; таквиот атом се нарекува адатом, кој се наоѓа во термодинамички неповолна состојба. Доколку еден адатом дојде до рамен раб на површината, тој ќе формира две хемиски врски и ќе стане стабилен. Ако еден атом е вграден на местото рамен раб-двоен скалест премин, ќе се формираат три хемиски врски. Атомот кој е вграден во двоен скалест премин на површината ќе формира четири хемиски врски. Местата на рамниот раб, рамен раб-двоен скалест премин и скалест премин се сметаат за места за раст на кристалот; вградувањето на атоми во овие места е неповратно и ќе резултира со раст на површината. Растот на рамната површина се јавува поради напредувањето на скалестиот дел (новиот атомски слој) на површината (или рамните рабови на рамнината што расте). За дадени кристални рамнини и дадени услови на раст, брзината на раст ќе зависи од густината на скалестите делови на површината. Разликата во кристалната ориентација на кристалите ќе резултира во зголемена густина на скалестите делови и како резултат на тоа ќе дојде до голема брзина на раст. Зголемената густина на скалестите делови ќе го фаворизира неповратното вградување на адатомите поради намалувањето на површинското дифузно растојание помеѓу упадните места (местата на цврстата површина на кои пристигнуваат атомите од гасната фаза) и местата на раст, пред да дојде до повторно враќање на адатомите во гасната фаза.



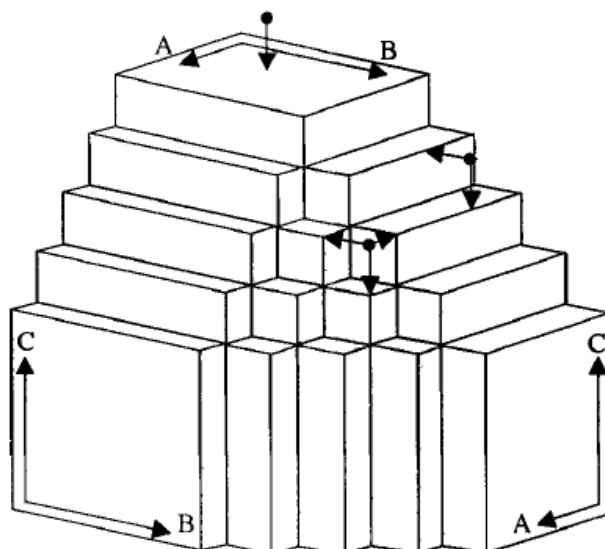
**Слика 3.3.** Шематски приказ на механизмот на скалест раст, земајќи една  $\{100\}$  површина на прост кубен кристал како пример, замислувајќи го секој атом како коцка кој има координациски број 6 (шест хемиски врски) во крупниот кристал.

Јасно ограничување на овој механизам на раст е регенерирањето на места за раст, во случај кога сите расположливи недовршени моноатомски слоеви ќе бидат искористени. Бартон (Burton), Кабрера (Cabrera) и Френк (Frank) [4] предложиле механизам на раст при кој завојните дислокации служат како континуиран извор за создавање на места на раст, при што ќе дојде до континуиран скалест раст (како што е прикажано на слика 3.4). Растот на кристалот ќе продолжи по пат на спирален раст и овој механизам на кристален раст е познат како VCF теорија. Присуството на завојни дислокации не само што ќе го обезбеди континуираното напредување на раст на површината, туку и ќе ја зголеми брзината на раст. Брзината на раст на дадена кристална рамнина при одредени експериментални услови ќе се зголемува со зголемувањето на зачестеноста на завојните дислокации кои се паралелни на правецот на раст. Исто така, познато е дека различните рамнини може да поседуваат значително различни капацитети за вградување дислокации. Присуството на дислокации на одредена рамнина ќе резултира во анизотропен раст, што ќе води до формирање наножици или нанопрачки.

РВС теоријата нуди различно гледиште за разбирањето на различните брзини на раст и однесувањето на различните рамнини [2,5,6]. Да земеме еден прост кубен кристал како пример за да ја илустрираме РВС теоријата, како што е прикажано на слика 3.5 [2]



Слика 3.4. Растот на кристалот продолжува со спирален раст, познат како BCF теорија, каде завојната дислокација служи како континуиран извор за генерирање на места за раст, при што ќе дојде до продолжување на скалестиот раст.



Слика 3.5. Шематско прикажување на PBC теоријата. Во прост кубен кристал,  $\{100\}$  страни се рамни површини (се нарекуваат F-страни) со една PBC која минува низ една таква површина,  $\{110\}$  се скалести површини (S-страна) кои имаат две PBC и  $\{111\}$  се површини со двојни скалести премини (K-страна) која има три PBCs [2].

Според PBC (Повторлива верижна врска) теоријата,  $\{100\}$  рамнините се рамни површини (се нарекуваат F-страни, од англ. „*faces*“) со една PBC која минува низ токму таква површина,  $\{110\}$  се скалести површини (S-страни, од англ. „*stepped*“) кои имаат две PBCs и  $\{111\}$  се површини со двојни скалести премини (K-страна, од англ. „*kinked*“) кои имаат три PBCs. За  $\{110\}$  површините, секоја место на површината е скалесто место или место со рамен раб и поради тоа кој било атсорбиран атом ќе биде вграден на површината. За  $\{111\}$  рамнините, секое површинско место за раст претставува место со двоен скалест премин на површината и неповратно ќе го вгради кој било атом кој е атсорбиран на површината. За двете  $\{110\}$  и  $\{111\}$  површини, гореприкажаниот раст се нарекува случаен механизам на додавање на атоми, при што нема да дојде до враќање на атсорбираните атоми назад во гасната фаза. Главно, S-страните и K-страните имаат

поголеми брзини на раст од F-страните. За двете S- и K-страни, процесот на раст е секогаш атсорпциски лимитиран процес, бидејќи коефициентите на вградување на овие два типа површини се единица, сите атоми кои доаѓаат на површината се заробени и вградени во растечката површина. За F-страните, коефициентот на вградување варира помеѓу нула (кога нема раст) и единица (атсорпциски лимитиран процес), во зависност од достапноста со места со двојни скалести премини или места со рамни рабови.

Горните теории ни овозможуваат подобро да разбереме зошто некои рамнини на даден кристал растат многу побрзо од другите рамнини. Меѓутоа, рамнините кои поседуваат голема брзина на раст имаат тенденција кон намалување и исчезнување, т.е. површините со голема површинска енергија ќе исчезнат. Кај кристал кој е термодинамички во рамнотежа, само оние површини кои имаат најниска вкупна површинска енергија ќе останат стабилни, како што е одредено со Вулфовата мрежа [7,8]. Поради тоа, формирањето кое единствено се базира на различните брзини на раст на различните рамнини на нанопрочки или наножици кои поседуваат висок сооднос на димензиите е лимитирано на материјали кои имаат посебни (невообичаени) кристални структури. Главно, потребни се други механизми за континуиран раст вдоль оската на нанопрочките или наножиците, како што се растот предизвикан од дефекти или растот спречен од нечистотии.

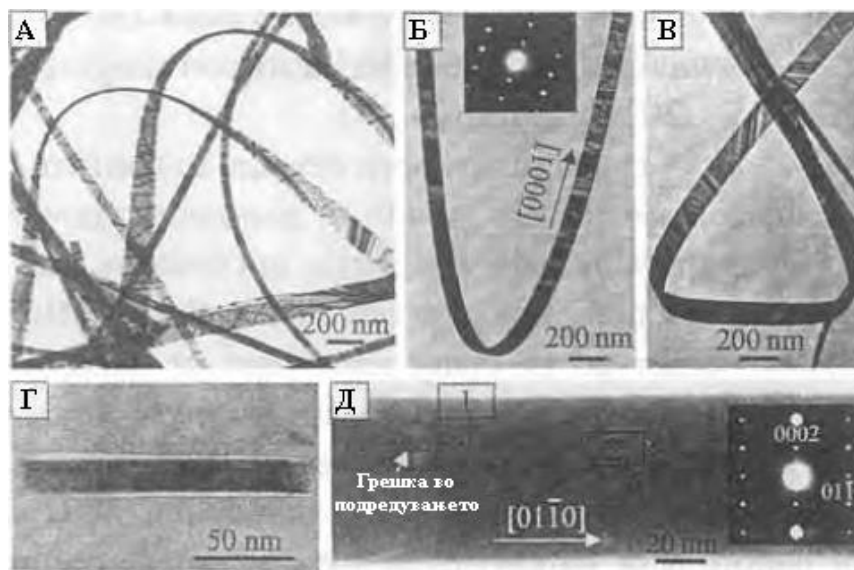
Треба да се нагласи дека за анизотропен раст, потребно е мало презаситување. Во идеален случај, концентрацијата треба да биде повисока од рамнотежната концентрација (заситување) на растечката површина, но да е помала или еднаква од онаа концентрација на другите површини кои не растат. Потребно е мало презаситување за анизотропен раст, поради тоа што при средно презаситување доаѓа до раст на крупен кристал, а големо презаситување резултира во секунадарна или хомогена нуклеација која води кон формирање поликристали или прашоци.

### **3.2.1.1. Раст со испарување–кондензација**

Сиарс (Sears) [9] е првиот кој во 1955 година го објаснил растот на викерси од жива (или наножици, со дијаметар од ~200 nm и должина од ~1–2 μm) со помош на анизотропен раст околу оската на завојните дислокации кој настанал поради постоењето на завојните дислокации. Живините викерси или наножици биле создадени со едноставен метод на испарување–кондензација, со температура на кондензирање од –50 °C под вакуум, а одредено е дека брзината на аксијалниот раст изнесувала приближно 1,5 μm/s при вредност на презаситување од 100, кое е дефинирано како однос помеѓу парцијалниот притисок и рамнотежниот притисок. Сепак, откриено е дека викерсите или наножиците имаат константен радиус во текот на аксијалниот раст, а тоа укажува дека не се јавува латерален (страничен) раст или дека постои занемарлив латерален раст. Во подоцнежните истражувања, Сиарс (Sears) [10], исто така, покажал дека многу ситни викерси (fine whiskers,  $d < 2,5\mu\text{m}$ ) од други материјали како што се цинк, кадмиум, сребро и кадмиум сулфид може да се добијат со методот на испарување–кондензација. Експерименталните услови варираат во зависност од типот на материјал. Температурата

на раст варира од 250 °C за кадмиум до 850 °C за сребрени викерси, со презаситување кое се протега во опсег ~2 за кадмиум сулфид до ~20 за кадмиум.

Подоцна, голем број истражувачи се имаат посветено на утврдувањето дека присуството на аксијални завојни дислокации помага за растот на наножици; сепак, во најголемот број случаи, со користење различни техники вклучувајќи ја и електронската микроскопија и нагризувањето по хемиски пат (etching), не било успешно одредувањето на присуството на аксијална завојна дислокација. Забележани се микровојници (од двојникување) и грешки во подредувањето кај многу наножици или нанопрачки кои се добиени со методот на испарување–кондензација и е предложено дека токму тие се одговорни за анизотропниот раст. Меѓутоа, многу истражувачи откриле дека кај сите добиени нанопрачки или наножици не постојат аксијални дефекти. Јасно е дека растот на нанопрачките или наножиците не е секогаш контролиран од присуството на микродвојници, иако формирањето двојници е многу важно при утврдувањето на конечната морфологија на кристалот. Ваквиот анизотропен раст не е можно да се објасни со помош на анизотропни кристални структури. Очигледно, потребно е повеќе истражување за да се разбере растот на наножиците и нанопрачките со методот на испарување–кондензација.



Слика 3.6. SEM и TEM снимки од ZnO нанопојаси [12].

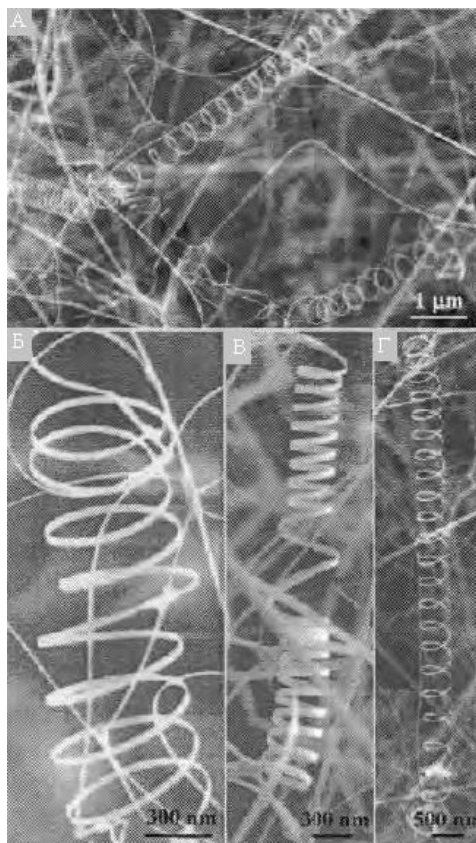
Уште едно слично прашање е фактот дека забележаната брзина на раст на наножиците ја надминува брзината на кондензација која е пресметана со помош на равенството за рамна површина [равенка (3.1)], земајќи дека коефициентот на вградување е единица. Тоа значи дека брзината на раст на наножиците е поголема од брзината на доаѓање на сите растечки специи на површината на која се одвива растот. За да се објасни таквата значително зголемена брзина на раст на вискерот или наножицата, предложена е теорија со дифузија на дислокации [11]. Во овој модел, големата брзина на раст е објаснета на следниов начин: наталожените материјали на врвот на наножицата потекнуваат од две места: директна кондензација на растечките специи од гасната фаза

и мигрирањето на атсорбираните растечки специи на страничните површини на врвот кој расте. Сепак, мала е веројатноста за да дојде до мигрирање на еден адатом преку работ од страничната површина до растечката површина на врвот, бидејќи работ служи како енергетска бариера за таквата миграција на адатомот.

Ванг (Wang) [12] во неговите истражувања прикажал раст на монокристални нанопојаси (англ. „*nanobelts*“) од различни полупроводнички оксиди по пат на испарување на потребните комерицијално достапни метални оксиди при високи температури под вакуум од (39996,6 Pa) кои биле кондензирани на супстрат од алуминиум оксид, кој бил сместен во внатрешноста на алуминозна цевна печка, при релативно ниски температури. Како оксиди се користат цинк оксид (ZnO) со вурцитна хексагонална кристална структура, калај оксид (SnO<sub>2</sub>) со рутилна (тетрагонална како кај TiO<sub>2</sub>) структура, индиум оксид (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) со C-тип (кубна) кристална структура како ретките земни метали (C-rare-earth crystal structure) и кадмиум оксид (CdO) со кубна структура како NaCl. Ние ќе се фокусираме само на растот на ZnO нанопојаси за да ги прикажеме нивните заклучоци, бидејќи се откриени исти појави (феномени) за сите четири оксиди. Слика 3.6. покажува SEM и TEM снимки на ZnO нанопојаси. Типичната дебелина и односот на ширината наспроти дебелината на нанопојасите од ZnO се во опсег од 10 до 30 nm и од ~ 5 до 10, соодветно. Забележани се два правца на раст: [0001] и [0110]. Не се забележани завојни дислокации по целата должина на нанопојасот, освен една грешка во подредувањето (редоследот) која е паралелна на оската на раст на нанопојасите вдоль [0110] правецот. Површините на нанопојасите се чисти, атомски остри и не се обвиени со аморфна фаза. Нивните понатамошни TEM анализи, исто така, покажале дека нема присуство на аморфни глобули на врвот на нанопојасите. Погорните појави укажуваат дека растот на нанопојасите не е поради VLS [Пареа (или раствор)–течно–цврсто] механизмот, кој ќе биде дискутиран подоцна во ова поглавје. Растот на нанопојасите не може да се припише ниту на анизотропниот раст што произлегува од завојните дислокации, ниту на растот попречен од нечистотиите. Исто така, бидејќи сите наведени четири оксиди поседуваат различни кристални структури, не постои веројатност дека растот на нанопојасите е директно поврзан со нивната кристална структура. Нанопојаси на други оксиди како што се Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со моноклинична структура или PbO<sub>2</sub> (рутилна), исто така, се добиени по пат на истата техника [13]. Важно е да се напомене дека обликот на наножиците и нанопојасите може, исто така, да зависи од температурата на раст. Некои испитувања покажуваат дека монокристал од жива кој е добиен со раст на различни температури може да има плочест облик или форма како вискерс [9,14]. CdS ленти, исто така, се добиени по пат на методот на испарување–кондензација [10].

Конг (Kong) и Ванг (Wang) [15] дополнително покажале дека со контролирање на кинетиката на раст може да се формираат левострани спирални наноструктури и нанопретени со завиткување на нанопојаси кои се составени од ZnO монокристал. Овој феномен се припишува на последицата од намалувањето на вкупната енергија која произлегува од спонтаната поларизација и еластичност. Спонтаната поларизација се јавува како резултат на централно асиметричната кристална структура на ZnO. Во

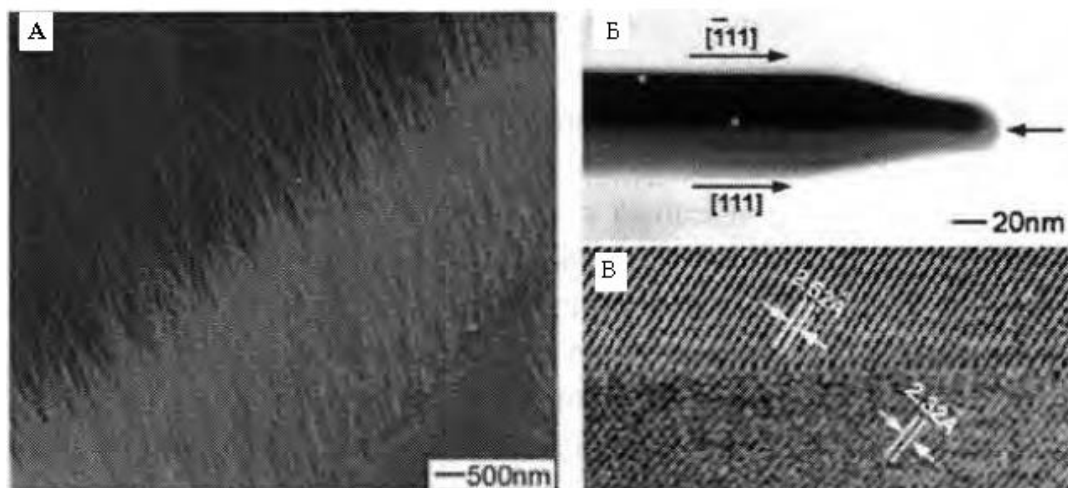
монокристалните нанопојаси кај кои преовладуваат (0001) рамнини, позитивните и негативните јонски полнежи спонтано се воспоставени на  $\pm(0001)$  површините кои се ограничени (завршуваат, т.е. се модифицирани) со цинк и кислород, соодветно. Слика 3.7 ни покажува SEM снимки од добиени ZnO нанопојаси кои имаат спирална наноструктура (хеликс).



**Слика 3.7.** SEM снимки од добиени монокристални ZnO нанопојаси со спирална (хеликс) наноструктура. Типичната ширина на нанопојасите е  $\sim 30$  nm, растојанието помеѓу две точки на хеликсот кои се разликуваат за точно едно завртување на хеликсот во голема мера е униформно [15].

Лиу (Liu) [16] во неговите истражувања добил SnO<sub>2</sub> нанопрачки по пат на преобразување наночестички при покачени температури. Наночестичките биле добиени по хемиски пат од SnCl<sub>4</sub> со инверзна микроемулзија користејќи безјонски сурфактант (површински активна супстанција), а биле со просечна големина од 10 nm и биле мошне агломерирани. Наночестичките од SnO<sub>2</sub> ќе бидат аморфни. При нивно загревање на температури кои се наоѓаат во опсег од 780 °C до 820 °C во воздух, доаѓа до формирање нанопрачки од монокристален SnO<sub>2</sub> кои поседуваат рутилна структура. Овие нанопрачки се прави, имаат униформни дијаметри кои изнесуваат од 20 до 90 nm и должини од 5 до 10 μm, во зависност од температурата и времето на жарење. Со помош на овој метод на испарување–кондензација се добиени наножици на разни оксиди, како што се ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и CuO [17]. На слика 4.8 се прикажани CuO наножици кои се добиени на овој начин, со загревање на бакарна жица во воздух при температура од 500

°C за време од 4 часа [18]. Исто така, добиени се  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$  наножици со едноставно загревање на комерцијални прашоци од овие материјали на покачени температури [19].



Слика 3.8. А) SEM и В) TEM микрофотографии од  $\text{CuO}$  наножици добиени со загревање на бакарна жица (0,1 mm во дијаметар) на воздух до температура од 500 °C за време од 4 часа. Секоја  $\text{CuO}$  наножица е бикристал како што е покажано од електронскиот дифрактограм и карактеризацијата извршена со TEM со висока резолуција (В [18]).

Хемиските реакции и формирањето на интермедиерните соединенија играат важна улога во добивањето на разните типови наножици со методите на испарување–кондензација. Реакциите на редуција честопати се користени за да се создаде водород и волатилни (испарливи) прекурсори кои треба подоцна да се наталожат во текот на процесот на добивање, а како редуцирачки реагенси најчесто се користат водата и јаглеродот. На пример, користени се водород и вода при создавање на раст на наножици од бинарни оксиди, како што се  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$  по пат на двостепен процес (редукција и оксидација). Наножици од силициум може да се добијат по пат на термичко испарување на силициум моноксид во редуцирачка атмосфера. Првин прашокот од  $\text{SiO}$  се загрева на температура од 1300 °C и пареата од силициум моноксид се носи со помош на гасна меша од аргон и 5 % водород. Супстратот од (100) силициум се задржува на температура од 930 °C за да се одвива растот. Откриено е дека така добиените наножици, кои се со дијаметар од 30 nm, се состојат од силициумово јадро кое е со дијаметар од 20 nm и една обвивка околу јадрото која е од силициум диоксид, со дебелина од 5 nm. Се верува дека силициумовото јадро е формирано по пат на редуција на силициум диоксидот со водород. Обвивката од силициум диоксид може да служи како стопирач за страничниот раст, што ќе резултира во добивање на униформен дијаметар на целата наножица. За добивањето на наножици од  $\text{MgO}$  е користен јаглерод.

Иако е познато дека нечистотиите имаат различна адсорпција на разните рамнини на кристалите за даден кристал и дека адсорбирањето на нечистотиите ќе го забави процесот на раст, досега не се добиени нанопрачки со методите на испарување–



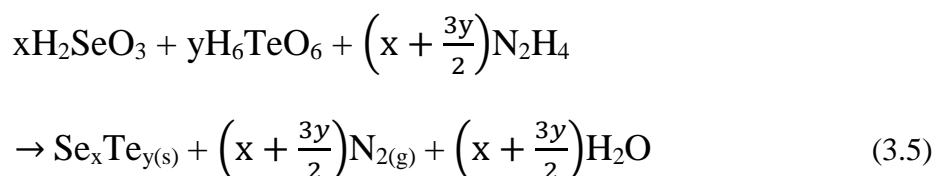
кондензација кои би биле базирани на предодредено онечистување со примеси. Меѓутоа, онечистувањето со примеси често пати е наведено како една од причините поради која доаѓа до анизотропен раст за време на процесот на добивање на нанопрачките и нанопрачките.

### 3.2.1.2. Раст по пат на растворање–кондензација

Процесот на растворање–кондензација се разликува од процесот испарување–кондензација од аспект на медиумот во кој се одвива растот. Кај процесот растворање–кондензација растечките специи најпрвин се раствораат во растворувачот или растворот, а потоа дифундираат низ растворувачот или растворот и се таложат на површината што резултира во раст на нанопрачки или наножици.

Гејтс (Gates) [20] во научните истражувања што ги спровел успеал да добие униформни монокристални наножици од селен со методот на растворање–кондензација. Во првата етапа се приготвени сферични колоидни честички од аморфен селен со големина од ~300 nm во воден раствор по пат на редукција на селенеста киселина со вишок од теоретски потребното количество на хидразин при 100 °C. Кога растворот бил изладен до собна температура, било наталожено мало количество од монокристален селен со тригонална структура. Во втората етапа, по стареењето на растворот при собна температура на темно, ќе се раствораат аморфните колоидни честички од селен во растворот, а кристалитите од селен ќе растат. Во оваа цврсто–раствор–цврсто трансформација, морфологијата на кристалните селениумови продукти е одредена од анизотропниот раст, кој се припишува на едодимензионалните карактеристики на бескрајните, спирални вериги од селен во тригоналната структура. Откриено е дека тригоналните кристали од Se растат претежно во долж [001] правецот. Наножиците од Se кои се добиени по овој метод не содржат дефекти, како што се двојните скалести премини на површината и дислокациите.

Методот за добивање по хемиски пат на едодимензионални наноструктури од раствор, исто така, е истражуван за добивање нанопрачки од кристално  $Se_xTe_y$  соединение [21]. Во воден медиум (рефлуксиран при ~100 °C), смеша од селенеста киселина и орто-телурна киселина (orthotelluric acid) е разредена со вишок од теоретски потребното количество на хидразин:



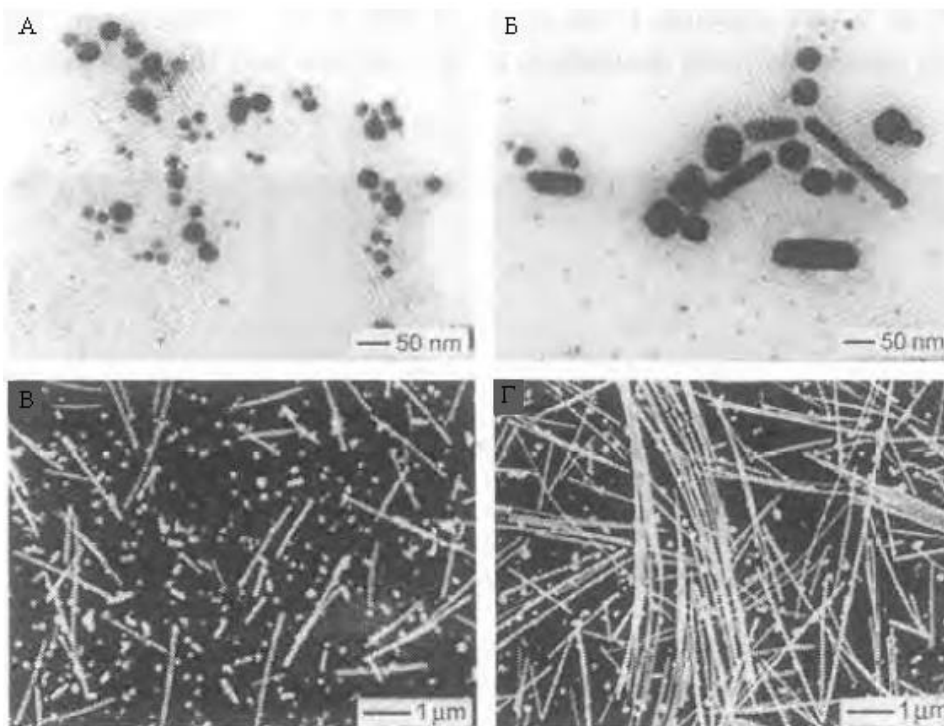
Телурот лесно би се наталожил во форма на кристални хексагонални наноплачки при експериментални услови по пат на процесот на хомогена нуклеација [22]. Се претпоставува дека атомите на селенот и телурот кои се последователно создадени по горната реакција на редукција ќе растат во форма на нанопрачки врз наноплачките од телур, кои ќе имаат улога на центри за нуклеација, растејќи во долж [001] правецот. Така

добиените нанопрачки обично поседуваат просечна должина  $< 500$  nm и просечен дијаметар од  $\sim 60$  nm, со стохиометриски хемиски состав SeTe и тригонална кристална структура, слична на структурата на Se и Te. Хидразинот, исто така, може да го потпомогне растот на нанопрачките директно од метални прашоци во раствор; на пример, добиени се монокристални ZnTe нанопрачки со дијаметри од 30 до 100 nm и должини од 500 до 1200 nm со користење на метални прашоци од Zn и Te како реактанти и хидразин хидрат како растворувач, по пат на солвотермален процес. Се претпоставува дека хидразинот ќе го потпомогне анизотропниот раст покрај својата улога како редуцирачки агенс.

Ванг (Wang) [23] со своите соработниците успеал да изврши раст на наножици од монокристал на  $Mn_3O_4$  кои биле со дијаметар од 40 до 80 nm и должини до 150  $\mu m$  во растопен NaCl топители. Смешани се  $MnCl_2$  и  $Na_2CO_3$  со NaCl и нонилфенол етер (NP-9) и таквата смеша е загреана на 850 °C. По ладењето, NaCl е отстранет со промивање во дестилирана вода. NP-9 е користен за да се спречи формирањето мали честички за сметка на наножиците. Се верува дека наножиците растат по пат на процесот на округнување на честичките, со NP-9 кој има улога да ја намали еутектичката температура на системот, како и да ги стабилизира помалите прекурсорни честички.

Наножиците може да растат на туѓи кристални наночестички, кои служат како центри за хетероепитаксијален раст, со добивање во раствор. Исто така, создадени се наножици од кристално сребро со дијаметар од 30 до 40 nm и  $\sim 50$   $\mu m$  во должина користејќи наночестички од платина како центри за раст. Растечките специи на Ag се создадени со редукција на  $AgNO_3$  со етилен гликол, додека анизотропниот раст бил постигнат со воведување а сурфактанти како што е поливинил пиридон (PVP) во растворот. Полимерните сурфактанти се адсорбирани на некои површини на кои се одвива растот и тие кинетички го блокираат (или намалуваат) растот, а како резултат на тоа доаѓа до формирање униформни кристални сребрени наножици. Освен тоа, ТЕМ анализите покажале дека правците на раст на наночестичките од сребро со површински центрирана кубна (ПЦК) кристална структура се  $[2\bar{1}\bar{1}]$  и  $[01\bar{1}]$ . На слика 3.9 се покажани сребрени наночестички кои се добиени во раствор со користење на Pt наночестички како центри за раст [[24]. Со процесот на растворање–кондензација, исто така, може да се изврши раст на наножици на супстрат.

Исто така, може да се добијат наножици со примена на истите методи кои обично се користат за добивањето на нанокристали, т.е. со разложување на органометални соединенија во присуство на координативни органски супстанции.

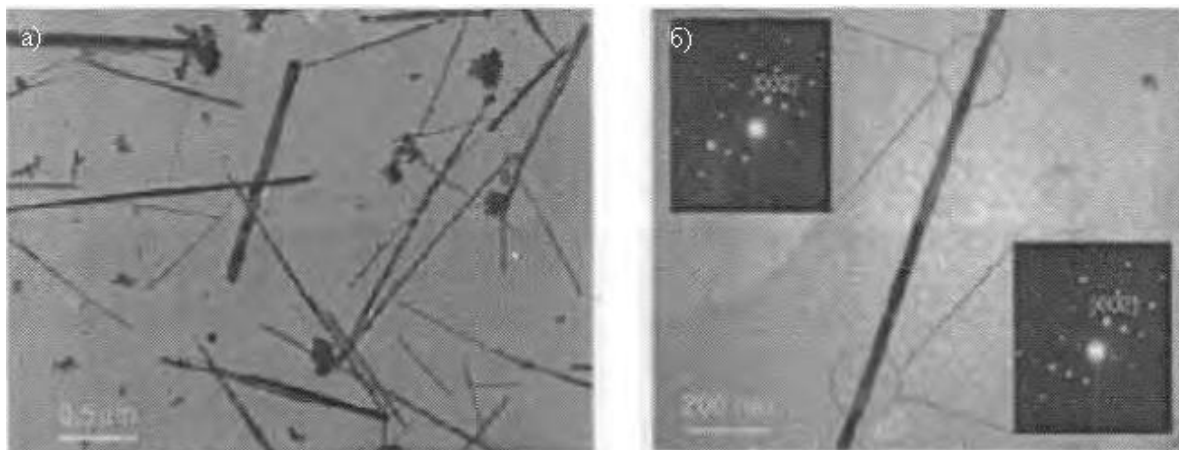


**Слика 3.9.** SEM снимки од сребрени наножици добиени во раствор со користење на Pt наночестички како центри за раст [24].

На пример, Урбан (Urban) [25,26] успеал да создаде наножици од монокристален  $\text{BaTiO}_3$  со дијаметри во опсег од 5 до 70 nm и должини кои достигнувале вредности  $> 10 \mu\text{m}$ , по пат на разложување на течна фаза на бариум титан изопропоксид,  $\text{BaTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_6$ . Во типичната реакција, додадено е 30 % вишок од теоретски потребното количество на  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $100^\circ\text{C}$  во раствор од хептадекан кој содржи 10 : 1 молски сооднос на  $\text{BaTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_6$  наспроти олеинска киселина. Реакциската смеша потоа е загреана на  $280^\circ\text{C}$  за време од 6 часа, при што се добил бел талог кој бил составен од агрегати од наножици. Добиени се добро изолирани (диспергирани) наножици со подложување на ултразвук и фракционирање помеѓу вода и хексан. На слика 3.10 се прикажани снимки и дифрактограми добиени со конвергиран електронски сноп на  $\text{BaTiO}_3$  наножици. Елементарната анализа, рендгенската дифракциска анализа и електронската дифракциска анализа укажуваат дека формираните наножици се перовскитен монокристал на  $\text{BaTiO}_3$  подредени со [001] правец вдолж оската на жицата. Треба да се напомене дека дијаметрите и должините на формираните наножици значително варираат и не се располага со стратегија за контролиран раст на наножици со униформен раст.

Добивањето со хидротермален раст е уште еден метод кој е проучуван при формирањето на нанопрачки од неоргански соли. Нанопрачки од  $\text{CdWO}_4$ , кој поседува моноклинична кристална структура, се добиени директно со реакција на кадмиум хлорид ( $\text{CdCl}_2$ ) и натриум волфрамат ( $\text{NaWO}_4$ ) при  $130^\circ\text{C}$  под притисок при pH кое се протега во опсег од 3 до 11 за време од 5 часа. Така добиените нанопорачки од кадмиум волфрамат поседуваат дијаметри од 20 до 40 nm и должини кои се од 80 до 280 nm.

Растот на нанопрачките се припишува на анизотропниот раст, иако не е утврден карактеристичниот правец на раст.



Слика 3.10. а) ТЕМ снимка од  $\text{BaTiO}_3$  наножици, кои покажуваат дека реакцијата главно создава наножици и мали количини ( $\sim 10\%$ ) на агрегати од наночестички. б) ТЕМ снимка од  $\text{BaTiO}_3$  наножици заедно со два дифрактограми добиени со конвергентен електронски сноп [26].

Наножиците или нанопрачките кои се добиени со таложење по пат на испарување (растворање)–кондензација имаат најголема веројатност да поседуваат фацетирана морфологија и главно се со кратка должина со релативно мали соодноси во димензиите, особено кога се формирани во течен медиум. Сепак, анизотропниот раст кој е предизвикан од аксијалните несовршености, како што се завојни дислокации, микродвојници и грешки во подредувањето или онечистувањето со примеси може да резултира во раст на наножици кои ќе поседуваат многу голем сооднос на димензиите.

### 3.2.2. Раст со пареа (или раствор)–течно–цврсто (VLS или SLS раст)

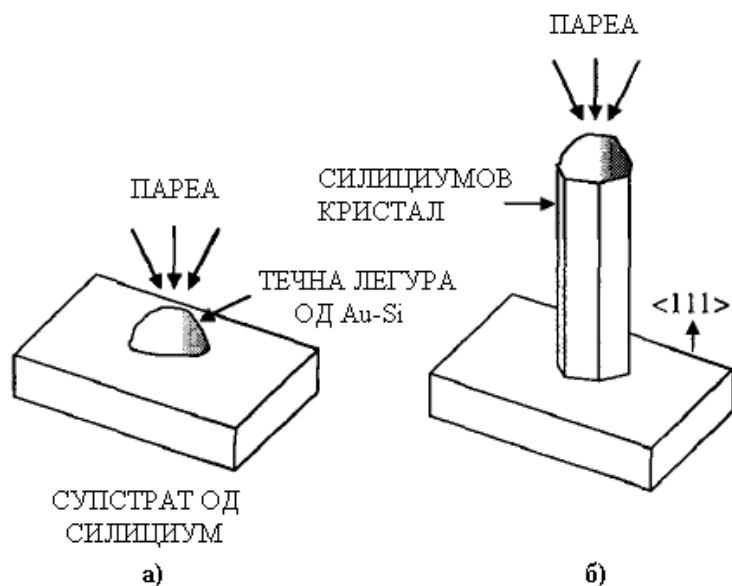
#### 3.2.2.1. Фундаментални аспекти на VLS и SLS растот

Кај VLS растот, материјалот кој претставува втора фаза, обично наречен примеса или катализатор, намерно се воведува за да го насочи и да го ограничи растот на кристалот на одредена ориентација и во рамките на ограничена површина. Катализаторот формира капки самостојно или по пат на легирање со материјалот кој треба да се формира и да расте за време на процесот на раст, со што тој игра улога на колектор на растечките специ. Обогатените растечки специ во катализаторските капки потоа ќе се наталожат врз површината на која се одвива растот и како резултат на тоа ќе дојде до едnodимензионален раст. Вагнер (Wagner) [27,28] прв ја предложил VLS теоријата пред повеќе од 40 години за да ги објасни експерименталните резултати и набљудувањата на растот на силициумови наножици или вискерси кои не може да бидат објаснети со теоријата на испарување–кондензација. Овој феномен вклучува:

- 1) Не постојат завојни дислокации или други несовршености во долж правецот на раст.
- 2) Правецот на раст  $\langle 111 \rangle$  е најбавниот правец во споредба со останатите правци со низок индекс како што е  $\langle 110 \rangle$  правецот кај силициумот.
- 3) Секогаш се потребни примеси.
- 4) Секогаш се наоѓаат глобули што наликуваат на течност на врвот на наножиците.

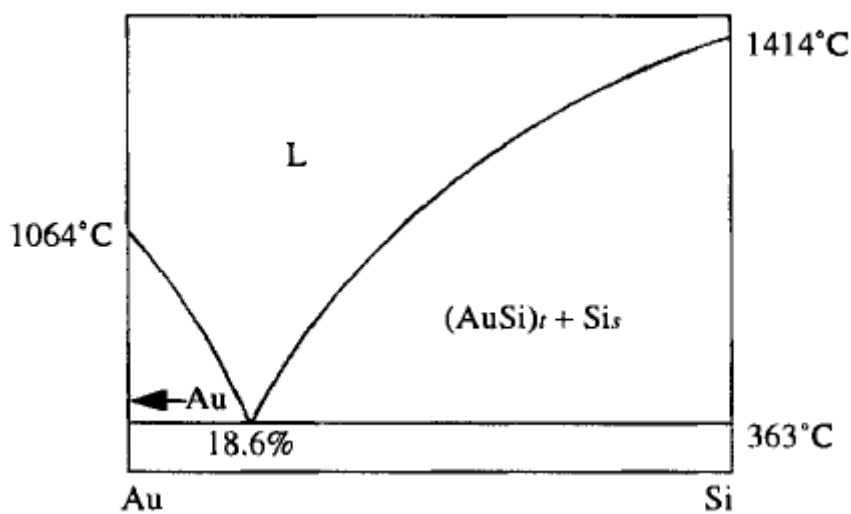
Вагнер (Wagner) [29] ги сумирал експерименталните податоци, резултати и VLS теоријата на навистина елегантен начин во класичен труд, а Гиваргизов (Givargizov) потоа ги елаборирал експерименталните опсервации, модели и теории кои се развиени во однос на VLS процесот. Иако во последниве години е извршено опширно истражување во ова поле, основите на VLS методот не се значително променети. Вагнер ги сумирал барањата кои се потребни за VLS раст пред 30 години, кои сè уште се валидни во денешното разбирање:

- 1) Катализаторот или нечистотијата мора да формираат течен раствор со кристалниот материјал, за да дојде до раст на кристалниот материјал при температура на таложење.
- 2) Коефициентот на распределба на катализаторот или примесата мора да биде помал од единица при температурата на таложење.
- 3) Рамнотежниот напон на пареа на катализаторот или примесата над течната капка мора да биде многу мал. И покрај тоа што испарувањето на катализаторот нема да го промени составот на заситената смеса, тоа ќе го намали вкупниот волумен на течната капка. Доколку не е обезбедено доволно количество катализатор, волуменот на течната капка ќе се намалува. Како резултат на тоа, дијаметарот на наножицата ќе се намали и растот по некое време ќе запре, кога целиот катализатор ќе испари.
- 4) Катализаторот или примесата мора да бидат хемиски инертни. Тој не смее да реагира со хемиските специи како што се нуспродуктите кои се присутни во комората во која се одвива растот.
- 5) Енергијата на меѓуфазната граница игра многу важна улога. Карактеристиките на квазивоста влијаат на дијаметарот на формираната наножица. За даден волумен на течна капка, малиот агол на квасење резултира во голема површина на раст, што води до големи дијаметри на наножиците.
- 6) При раст на наножица која се состои од соединение, еден од конституентите може да послужи како катализатор.
- 7) За контролиран еднонасочен раст, мора добро да биде кристалографски дефинирана меѓуповршината цврсто–течно. Еден од наједноставните методи е да се одбере монокристален супстрат со посакуваната кристална ориентација.



Слика 3.11. Шематски приказ на основните етапи на техниката со пареа-течно-цврсто растот: а) иницијална нуклеација и б) континуиран раст.

Кај VLS растот, процесот може едноставно да се објасни како што е прикажано на слика 3.11. Растечките специи првин се трансформирани во гасна состојба и потоа тие дифундираат и се раствораат во течната капка. Површината на течноста има голем коефициент на вградување, а како резултат на тоа таа претставува преферирано место за таложување. Поради заситеноста на растечки специи кои се наоѓаат во течната капка ќе дојде до нивно дифундирање и наталожување на меѓуповршината помеѓу супстратот и течноста. Таложувањето најпрвин ќе биде проследено со нуклеација и со последователен раст на кристалот. Продолженото таложување или растот ќе ги одвои супстратот и течната капка, резултирајќи во раст на наножици.



Слика 3.12. Бинарен фазен дијаграм на системот злато–силициум.

Да го земеме растот на силициумови наножици каде што се користи катализатор од злато, како еден пример за да го прикажеме експерименталниот процес на VLS растот. Тенок слој од злато е распрнат врз силициумов супстрат и потоа е жарен на покачена температура (над еутектичката точка од 385 °C на системот силициум–злато), која обично има иста вредност со вредноста на температурата за раст. За време на жарењето, силициумот и златото реагираат и формираат течна меша, при што се формира капка на површината на силициумовиот супстрат. За време на растот, рамнотежниот состав се постигнува при температурата на раст, како што е одредено од бинарниот фазен дијаграм кој е прикажан на слика 3.12. Кога силициумовите специии (атоми) ќе испарат од нивниот извор и преференцијално ќе се кондензирани на површината на течната капка, течната капка ќе стане презаситена со силициум. Како резултат на тоа, силициумовите атоми од презаситената капка со силициумови атоми ќе дифузираат од меѓуфазната граница течност–пара и ќе се наталожат на меѓуфазната граница цврсто–течно, а како резултат на тоа ќе дојде до раст на силициумот. Растот ќе продолжи еднострано и тоа нормално на меѓуфазната површина цврсто–течно. Откако растечките специии ќе се адсорбираат на течната површина, тие ќе се растворот во течноста. Транспортот на материјалот во течноста е дифузиски контролиран и настанува при главно изотермални услови. На меѓуфазната граница помеѓу течната капка и површината на која се одвива растот, растот на кристалот продолжува да се одвива главно на ист начин како кај методот на раст според Чохралски.

Дефектите во кристалот, како што се завојните дислокации, не се суштествени за одвивање на VLS растот. Сепак, дефектите кои се присутни на меѓуфазната површина може да го поттикнат растот и да го намалат потребното презаситување. Од горнава дискусија, јасно е дека растот на наножици со VLS методот не е ограничен од типот на материјал кој се користи за супстрат и од типот на катализатор. Наножиците може да бидат монокристал, поликристални или аморфни во зависност од супстратот и условите при кои се одвива растот.

Преференцијалната адсорпција на растечките специии врз површината на течната капка ни е позната, без да е потребно дополнително објаснување. За совршена или несовршена површина на кристал, растечките специии кои доаѓаат на површината ќе се движат (дифундираат) низ неа. За време на дифузијата, растечките специии може ирреверзибилно да бидат вградени во местата за раст (рамен раб на површината, двоен скалест премин–рамен раб, двоен скалест премин на површината). Доколку растечките специии не го најдат преференцијалното место за одреден временски период (време на задржување), тие ќе се вратат назад во гасната фаза. Течната површина е значително различна од совршената или несовршената површина на кристалот и може да се смета како „груба“ површина. Грубата површина е составена само од места со рамен раб, рамен раб–двоен скалест премин или двоен скалест премин. Тоа значи дека секое место по целата површина служи за да се сместат растечките специии кои доаѓаат на површината. Коефициентот на вградување има вредност единица. Како резултат на тоа, брзината на раст на наножиците или нанопрачките по VLS методот е многу поголема од онаа без течен катализатор. Вагнер (Wagner) и Елис (Ellis) [30] покажале дека брзината

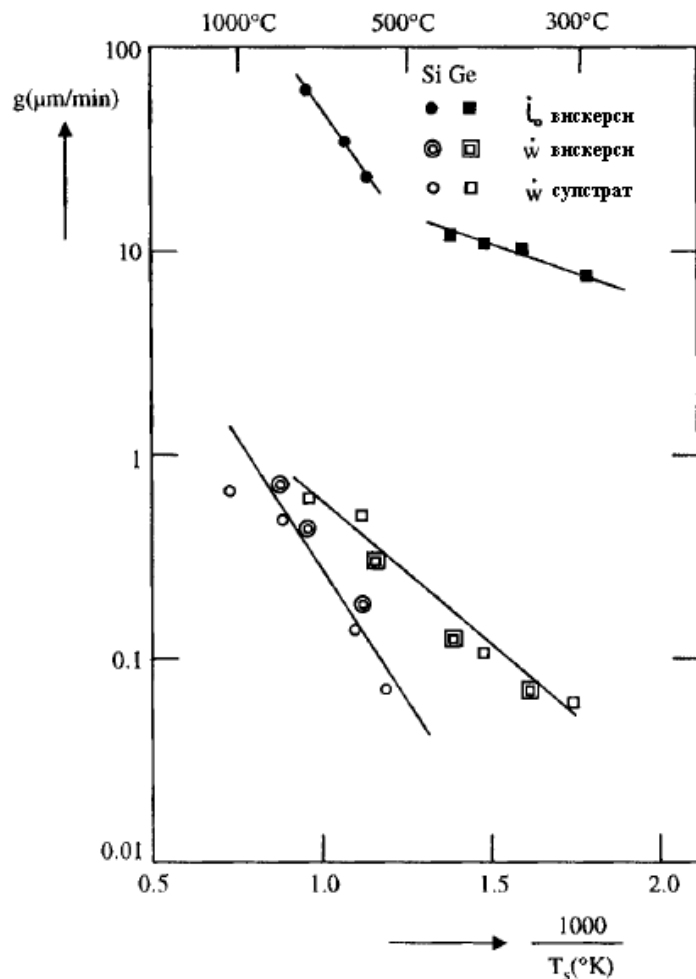
на раст на силициумови наножици при користење на течна легура од Pt-Si е околу 60 пати поголема од брзината на раст на наножиците кои се добиени директно на силициумов супстрат при 900 °C. Мошне веројатно е дека катализаторот или нечистотијата, кој формира течна фаза со материјалот што расте, освен тоа што има улога на одводник на растечките специии од гасната фаза, исто така, дека дејствува како катализатор за хетерогената реакција или таложењето.

Рамнотежниот напон на пареите или растворливоста зависат од површинската енергија и радиусот (или закривеноста на површината) при одредени услови кои се дефинирани со Келвиновото равенство.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma\Omega}{kTr} \quad (3.6)$$

каде  $P$  е напонот на пареа на закривената површина,  $P_0$  е напонот на пареа на рамна површина,  $\gamma$  е површинската енергија,  $\Omega$  е атомскиот волумен,  $r$  е радиусот (закривеноста) на површината и  $k$  е Болцмановата константа. При растот на наножици, доколку се развиени рамнини за време на растот, брзините на надолжниот (лонгитудинален) и страничниот (латерален) раст на наножиците или нанопрачките ќе бидат одредени само од начинот на раст на индивидуалните рамнини. Сепак, доколку наножиците поседуваат цилиндричен облик, брзината на страничниот раст ќе биде значително помала од брзината на надолжниот раст, земајќи предвид дека сите површини поседуваат иста површинска енергија. Конвексна површина (странична површина) со многу мал радиус, т.е. закривеност (<100 nm) ќе има значително поголем напон на пареа во споредба со оној на рамната површина на која се одвива растот. Презаситениот напон на пареата или концентрација на растечките специии за површината на која се одвива растот може да има вредност многу помала од рамнотежниот напон на пареата на конвексната површина на тенките наножици. За раст на униформни висококвалитетни кристални наножици или нанопрачки, главно вредноста за презаситувањето на концентрацијата треба да се држи релативно ниска, при што нема да се одвива раст на страничната површина. Големото презаситување ќе резултира во раст на останатите рамнини, како кај растот со пареа-цврста фаза, кој беше претходно дискутиран. Понатамошното големо презаситување ќе води кон секундарна нуклеација на површината на раст или хомогена нуклеација, што ќе резултира во прекин на епитаксијалниот раст.





Слика 3.13. Споредбата на брзините на аксијален ( $V_{\parallel}$ ) и страничен ( $V_{\perp}$ ) раст за Si и Ge наножици како и брзината на раст на супстратот (т.е. филмот) од овие материјали, со  $\text{SiH}_4$  и  $\text{GeH}_4$  како прекурсори и голем број на метали (Au, Ag, Cu, Ni, Pd) како катализатори [31].

На слика 3.13 е дадена споредбата на брзините на аксијален ( $V_{\parallel}$ ) и страничен ( $V_{\perp}$ ) раст за Si и Ge наножици, како и брзината на раст на супстратот (т.е. филмот) од овие материјали, со  $\text{SiH}_4$  и  $\text{GeH}_4$  како прекурсори и голем број метали (Au, Ag, Cu, Ni, Pd) како катализатори. Оваа слика укажува дека брзината на страничниот раст и брзината на раст на супстратот во суштина се еднакви, додека аксијалната брзина при VLS процесот за Si и Ge наножиците е приближно со два реда на големина повисока од брзините на раст при VS процесот при истите услови.

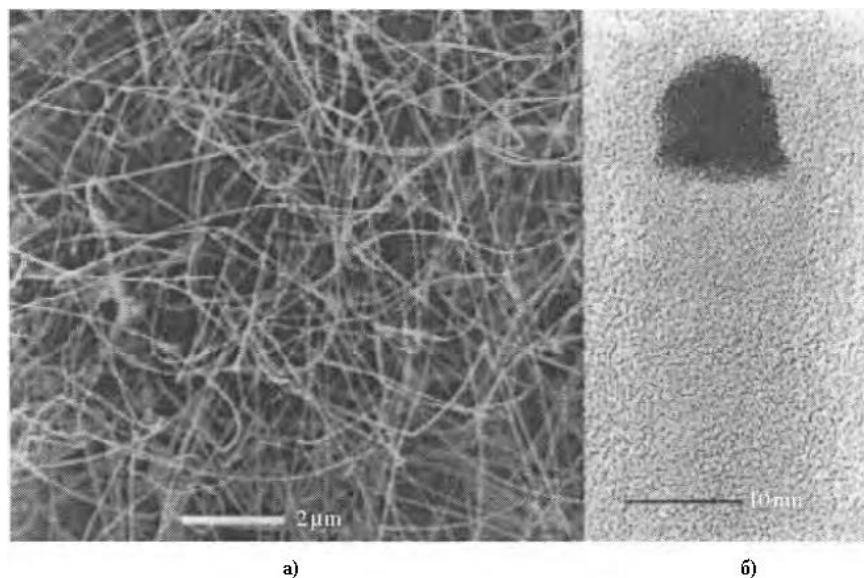
Подобрената брзина на раст, исто така, може делумно да произлегува од фактот дека површината на која се одвива кондензацијата за растечките специи кај VLS растот е поголема од површината за раст на кристалот. Меѓуфазната површина помеѓу течната капка и цврстата површина се нарекува површина на која се одвива растот, додека меѓуфазната површина помеѓу течната капка и гасната фаза се нарекува површина на која се одвива кондензација. Во зависност од контактниот агол, течната површина може да биде неколку пати поголема од површината на која се одвива растот.

### 3.2.2.2. VLS раст на разни наножици

Растот на наножици од елементарен Si и Ge е мошне добро утврден [32-34]. Слика 3.14 покажува типични Si наножици кои се добиени со раст по пат на VLS методот [34]. Иако првично е користено златото за раст на силициумови наножици по VLS методот, откриено е дека се ефективни и други катализатори за формирањето наножици од различни материјали. На пример, Si наножици може да се добијат со примена на Fe како катализатор при релативно високи температури на раст од 1200 °C. Смешата од силициумов прашок со 5 wt % (масен удел) на Fe е подложена на аблација со ласер или со едноставно загревање на 1200 °C, која, исто така, претставува и температура на која се одвива растот. Наножиците поседуваат номинални вредности за дијаметрите од ~15 nm и должина која варира од неколку десетици до неколку стотици микрометри. Формиран е аморфен слој од силициум оксид со ~2 nm дебелина со кој се обложени силициумовите наножици. Аморфниот оксиден слој најверојатно е формиран за време на растот при високата температура, кога е пропуштено мало количество кислород во комората за таложење.

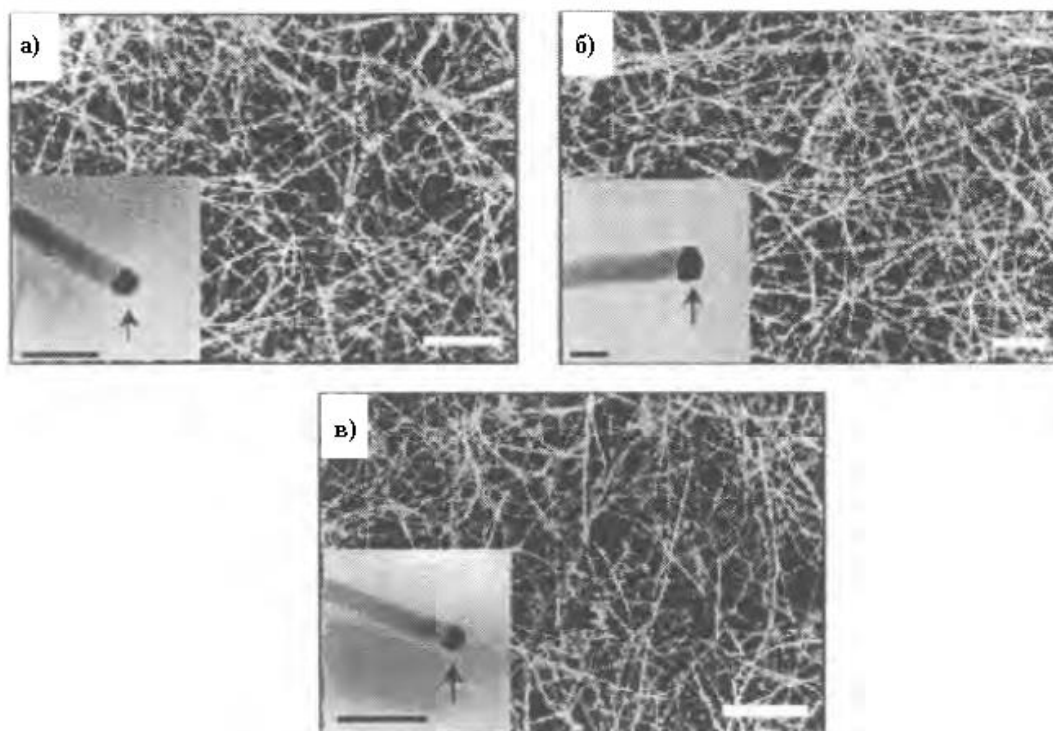
Наножици од материјали кои претставуваат соединенија, исто така, може да се формираат со помош на VLS методот. На пример, Дуан (Duan) и Лиебер (Lieber) [32,35] создале полупроводнички наножици од материјали кои содржат елементи кои се наоѓаат во III–V периода од периодниот систем на елементите, како што се GaAs, GaP, GaAsP, InAs, InP, InAsP, материјали кои содржат елементи кои се наоѓаат во II–VI периода, како ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и легури од елементи кои се наоѓаат во III–IV периода, како SiGe.

Слика 3.15 покажува SEM снимки од полупроводнички наножици кои се составени од соединение и кои се добиени со раст по VLS методот.



Слика 3.14. а) Микрофотографија добиена со скенирачки електронски микроскоп со емисија на поле од силициумови наножици кои се добиени со VLS методот и б) Снимка добиена со TEM со

висока резолуција од крајот на 15 nm жица која ги покажува рамнините на кристалната решетка на Si и еден златен нанокластер [33].



Слика 3.15. Снимка од SEM со емисија на поле од полупроводнички наножици кои се составени од соединение, а се добиени со VLS методот: а) GaAs, б) GaP и в) GaAs<sub>0,6</sub>P<sub>0,4</sub>. Размерните линии покажуваат растојание од 2  $\mu\text{m}$  [35].

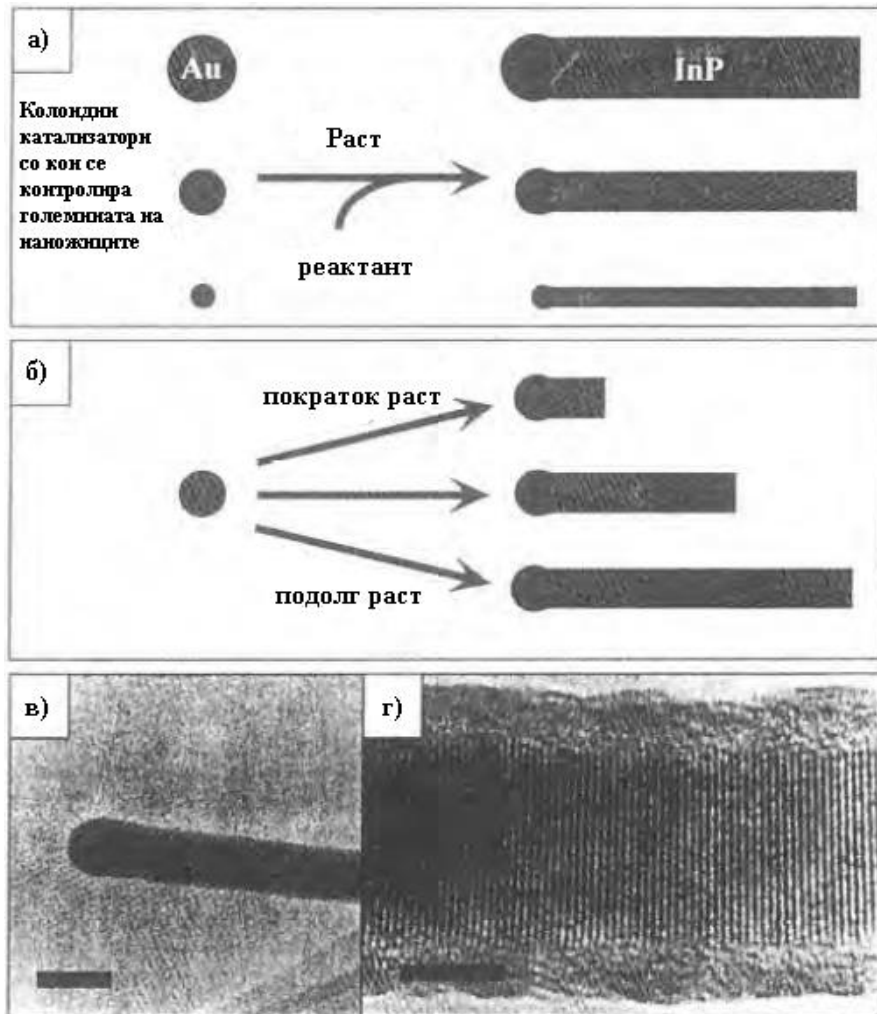
Авторите, исто така, посочуваат дека катализатори за VLS растот може да се одберат без притоа да се користат детални фазни дијаграми за да се идентификуваат металите во кои елементите кои претставуваат компоненти на наножицата се растворливи во течната фаза, а не формираат цврсти соединенија кои се постабилни од посакуваната фаза на наножицата; т.е. идеалниот метален катализатор треба да биде физички активен, но хемиски стабилен или инертен.

### 3.2.2.3. Контролирање на големината на наножиците

Големината на наножиците добиени со раст по VLS методот е одредена единствено од големината на течните капки на катализаторите. За да се формираат потенки наножици, едноставно треба да се намали големината на течните капки. Вообичаениот метод кој се користи за да се формираат мали течни капки од катализатор е да се покрие супстратот на кој се одвива растот со тенок слој од катализатор и да се изврши жарење на повисоки температури. За време на жарењето, катализаторот ќе стапи во реакција со супстратот за да формира еутектичка течна фаза и тоа понатаму ќе води кон намалување на целокупната површинска енергија. Типичен пример е користењето на Au како катализатор и силициум како супстрат. Големината на течните капки од катализатор може да биде контролирана со дебелината на филмот од катализаторот кој се наоѓа врз супстратот. Главно, потенките филмови формираат помали капки, со што

ќе се добијат помали дијаметри на наножиците кои последователно растат. На пример, со Au филмови од 10 nm се добиваат монокристални германиумови наножици со дијаметар од 150 nm, додека со Au филмови од 5 nm се добиваат германиумови наножици со дијаметар од 80 nm. Меѓутоа, понатамошното намалување на дебелината на филмот од катализатор не резултира во намалување на дијаметарот на германиумовите наножици. Ограниченото намалување на дијаметарот на наножиците укажува дека постои минимална големина на течните капки која може да се постигне со примената на тенки филмови.

Понатамошното намалување на дијаметрите на наножиците може да се постигне со диспергирање на колоиди од катализатори со иста големина врз супстратната површина, наместо тенкиот филм од катализатор. Извршен е раст на GaP наножици со синтетички метод на каталитички раст со помош на ласер [34] со користење на колоиди од злато [36]. Златните колоиди или нанокластерите се поставени на супстрат од силициум диоксид, а реактантите Ga и P се генерирани од примерок GaP во цврста состојба по пат на ласерска аблација. Монокристалните GaP наножици покажуваат [111] правец на раст и поседуваат стохиометриски состав од 1 : 0,94 кој е потврден со EDAX. Дијаметрите на GaP наножиците се одредени по големината на каталитичките златни нанокластери. GaP наножиците кои се добиени со раст од 8,4, 18,5 и 28,2 nm во дијаметар на златните колоиди е откриено дека поседуваат 11,4, 20 и 30,2 nm дијаметри, респективно. Применета е слична техника за да се создаде раст на InP наножици. Температурата на раст на супстратот е контролирана за да изнесува приближно 500–600 °C, а за време на растот е одржуван константен проток на Ag од 100 стандардни кубни сантиметри по минута при притисок од 26.664 Pa. Како ласер за аблација е користен ArF егзимер (excimer) ласер со бранова должина од 193 nm. Откриено е дека наножиците претставуваат монокристали и дека нивниот раст се одвивал вдолж [111] правецот. Слика 3.16 ги покажува главните концепти за контролирање на дијаметрите и должината на наножиците кои се добиени со контрола на времето на раст и големината на каталитичките колоиди.



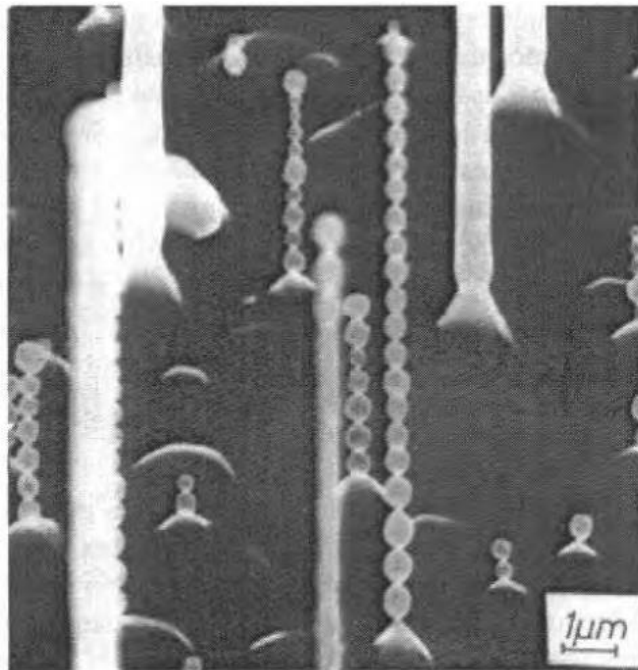
Слика 3.16. Шематски приказ на главните концепти за контролирање на дијаметрите и должината на наножиците кои се добиени со контрола на времето на раст и големината на каталитичките колоиди [37].

Деталната анализа понатаму открила дека во сите наножици е присутен аморфен оксиден слој со дебелина од 2 до 4 nm. Појавата на аморфниот оксиден слој е објаснета со пребрзиот раст на аморфниот InP на бочните страни и последователната оксидација откако примероците биле изложени на воздух. Пребрзиот раст на бочните страни не е каталитички активиран и укажува на презаситени концентрации на гасна фаза од растечките конституенти во системот.

Бидејќи дијаметрите на наножиците кои се добиени по VLS методот се единствено контролирани од големината на течните капки од катализаторот, растот на потенки жици може да се изврши со користење помали течни капки. Меѓутоа, овој пристап има ограничување.

Од равенката (3.6), знаеме дека рамнотежниот напон на пара на цврста површина зависи од површинската закривеност. Истата зависност е најдена и за растворливоста на растворливата супстанција во растворувач. Како што се намалува големината на капката, растворливоста ќе се зголемува. За раст на многу тенки

наножици, потребни се многу мали капки. Сепак, конвексната површина со многу мал радиус ќе се карактеризира со многу голема растворливост. Како резултат на тоа, потребно е да се создаде големо презаситување во гасната фаза. Големото презаситување во гасната фаза може да го потпомогне латералниот раст на бочната површина на наножиците со гасна–течна фаза механизмот. Оттука, може да се развие конусна структура наместо наножици со униформна големина. Освен тоа, големото презаситување може да иницира хомогена нуклеација во гасната фаза или секундарна нуклеација на површината на наножиците.



Слика 3.17. Нестабилност на радијалната големина кај наножиците кои се добиени по VLS методот [38].

Дијаметарот на наножиците кои се добиени по пат на VLS методот е одреден од минималната големина на течните капки од катализаторот при рамнотежни услови. Методите за да се добијат течни капки од катализатор со мали димензии се едноставни. На пример, ласерската аблација може да се примени за да се изврши таложење на каталитички материјал врз загреан супстрат со цел да се формираат кластери со дијаметар во нанометри, при контролирање на притисокот и температурата. На сличен начин, многу други техники на испарување може да се искористат за да се исталожат нанометарски кластери од катализатори, при што ќе дојде до раст на наножиците.

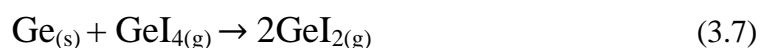
Исто така, треба да се спомене уште една карактеристика на VLS методот. Според Келвиновото равенство, рамнотежната растворливост и презаситувањето на растечките специи во поголемите течни капки од катализаторот може полесно да се оствари отколку кај помалите капки. Растот на наножиците ќе продолжи само кога концентрацијата на растечките специи е над рамнотежната растворливост. Кога концентрацијата или презаситувањето во гасната фаза е соодветно контролирано, притисокот на гасот може да се одржува под рамнотежната растворливост во мали течни капки и растот на

наножиците кои произлегуваат од најтенките наножици ќе се прекине. Кога растот се одвива на високи температури и формираните наножици се многу тенки, често се забележува нестабилност на радијалната големина, како што е прикажано на слика 3.17 [38]. Таквата нестабилност е објаснета со осцилирањето на големината на течната капка врз врвот на наножицата кој расте и концентрацијата на растечките специи во течната капка. Оваа нестабилност може да биде уште една бариера за добивање многу тенки наножици, при што би биле потребни високи температури за таложеење.

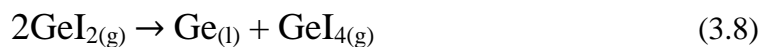
Наножиците или нанопрарките добиени со помош на VLS методот главно поседуваат цилиндрична морфологија, т.е. немаат фацети на страничната површина и поседуваат униформен дијаметар. Физичките услови се многу слични за методот по Чохралски и VLS методот; растот продолжува да се одвива на температура која е многу близу до точките на топење или рамнотежната температура на границата течна–тврда фаза. Површините може да подлежат на трансформација од фацетирана (рамна) до „груба“ површина, познато како трансформација во рапава (груба) површина. Под температурата на огрубување, површината е фацетирана, а над оваа температура, термичкото движење на површинските атоми ќе ја надмине енергијата на меѓуфазната граница и ќе дојде до огрубување на фацетираниот кристал. Од течна состојба, само од одредена група на материјали вклучувајќи го силициумот и бизмутот може да дојде до раст на фацетирани монокристали. Меѓутоа, фацети може да се развијат доколку постои таложеење во насока гасна–цврста фаза (VS) на страничната површина. Иако брзината на VS таложеењето е многу помала од брзината на VLS растот за дадена температура, сè уште е ефективна за контролирање на морфологијата. Бидејќи разликата во двете брзини на таложеење се намалува со зголемувањето на температурата, VS таложеењето во голема мера ќе има влијание на морфологијата во високиот температурен опсег. Потенцирано е дека дијаметарот на наножицата може да се промени доколку се менуваат условите при кои доаѓа до раст, доколку дојде до испарување на катализаторот или доколку катализаторот се инкорпорира во наножиците.

#### 3.2.2.4. Прекурсори и катализатори

Користени се разни видови прекурсори за VLS растот исто како кај методите со испарување–кондензација. Гасни прекурсори како  $\text{SiCl}_4$  се погоден извор за силициумови наножици. Испарувањето на цврстите фази со загревање на покачени температури претставува уште една вообичаена практика. Ласерската аблација (лупеење или отстранување по пат на топење или испарување) на цврсти примероци (материјали) е друг метод кој се користи за создавање гасни прекурсори. За поттикнување на испарувањето на цврстите прекурсори, формирањето на интермедиерни соединенија може да биде прикладен пристап. На пример, Ву (Wu) [39] искористил смеса од Ge и  $\text{GeI}_4$  како прекурсори за да се формира раст на Ge наножици. Прекурсорите испаруваат со помош на формирање волатилни соединенија по пат на следнава хемиска реакција:



Гасната фаза GeI<sub>2</sub> е транспортирана во комората за раст, потоа е кондензирана во течни капки од катализаторот (тука е Au/Si) и доаѓа до реакција на диспропорционирање според хемиската равенка:



Извршен е раст на ZnO наножици врз силициумов супстрат кој е обложен со Au (со дебелина во опсег од 2 до 50 nm) со загревање на 1 : 1 смеша од ZnO и графитен прашок на температура од 900 до 925 °C при константен проток на аргон за време од 5 до 30 минути [40]. Големината на ZnO наножиците варира со промената на дебелината на почетниот Au слој. За 50 nm слој од Au, дијаметрите на наножиците се протегаат од 80 до 120 nm и нивните должини изнесуваат 10–20 μm. Потенките наножици со 40–70 nm со должини од 5 до 10 μm се добиени на супстатите кои се обложени со Au слој од 3 nm. Добиените ZnO наножици се монокристали кои поседуваат преференцијален правец на раст од [001]. Процесот на раст на ZnO се верува дека е различен од оној на наножиците кои се составени од чисти елементи. Процесот вклучува редуцирање на ZnO со графит со цел да се формира гасна фаза од Zn и Co при високи температури (над 900 °C). Zn пареата е транспортирана и реагира со Au катализаторот, кој веќе има прореагирано со силициумот за да формира еутектична Au-Si течност врз силициумовиот супстрат, а се наоѓа на пониска температура за да формира капки од Zn–Au–Si легура. Како што капките стануваат презаситени со Zn, доаѓа до формирање на ZnO наножици, веројатно со реакција помеѓу Zn и CO при пониски температури. Овој процес лесно може да се разбере од фактот дека реакцијата:

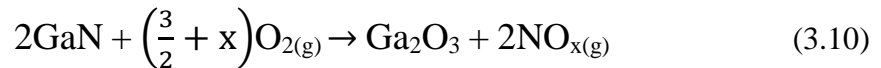


е реверзибилна на температури околу 900 °C. Иако присуството на малото количество на CO не се очекува да го промени значително фазниот дијаграм, во отсуство на графит не доаѓа до формирање на ZnO наножици врз супстратот.

Како катализатори за VLS растот на наножици може да се искористат разни видови материјали. На пример, силициумови наножици се добиени со користење на железо како катализатор [34]. Како катализатори може да бидат искористени секакви типови на материјали или смеси сè додека тие ги исполнуваат условите кои се опишани од Вагнер (Wagner) [29].

Наножици од монокристален моноклиничен галиум оксид (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) се добиени со конвенционален метод со DC електричен лак [41]. GaN прашок смешан со 5 wt% (масени проценти) од прашоци на преодни метали (Ni : Co = 1 : 1 и Ni : Co : Y = 4,5 : 4,5 : 1) е притиснат (пресуван) во малата вдлабнатина на графитната анода. За време на процесот на раст постојано е одржуван вкупниот притисок од 66.660 Pa на гасната смеша од аргон и кислород кои се во сооднос 4 : 1. Вообичаениот дијаметар на наножиците изнесува околу 33 nm, тие се карактеризираат со [001] правец на раст, а, исто така, не е откриен аморфен слој на површината на наножицата. Предложена е следнава хемиската реакција за формирањето на Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:





Монокристални  $\text{GeO}_2$  наножици се добиени со испарување на смеша од  $\text{Ge}$  прашок и 8 wt%  $\text{Fe}$  при  $820^\circ\text{C}$  при проток (130 sccm, стандардни кубни сантиметри по минута) на аргон гас под притисок од 26.664 Pa. Наножиците поседуваат дијаметри од 15 до 80 nm. Иако  $\text{Fe}$  бил додаден како катализатор за да се насочи растот на наножиците, не биле откриени глобули на врвовите на формираните наножици. Авторите тврдат дека  $\text{GeO}_2$  наножиците се формирани по механизми кои се различни од VLS методот. Исто така, укажано е дека за време на експериментот, не е намерно внесен кислород во системот. Можно е кислород да има протечено во реакциската комора и да прореагира со германиумот, при што е дојдено до формирање германиум оксид.

Катализаторот може, исто така, да се внесе *in situ*. Во овој случај, прекурсорот од кој се формира и расте наноматеријалот е смешан со катализаторот и истовремено се подложени на испарување при повисоки температури. И прекурсорот од кој произлегува наноматеријалот или специите и катализаторот кондензираат на супстратната површина кога ќе дојде до презаситување на температура која е пониска од температурата на испарување. Смешата од растечките специи и катализаторот реагираат или во гасната фаза или на површината на супстратот и формираат течни капки. Последователниот раст на наножицата ќе продолжи на претходно опишаниот начин.

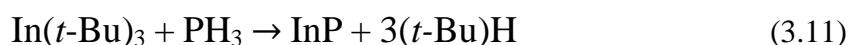
Ju (Yu) [42] во неговите истражувања прикажал добивање наножици од аморфен силициум диоксид со VLS методот. Смеша од силициум со 20 wt% силициум диоксид и 8 wt%  $\text{Fe}$  е подложена на аблација со користење егзимер ласер со 246 nm бранова должина со проток на аргон при притисок од 13.330 Pa. Како катализатор е користено  $\text{Fe}$ , а температурите за раст изнесувале  $1200^\circ\text{C}$ . Наножиците поседувале хемиски состав  $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$  и униформна распределба на големината со дијаметар од 15 nm и должина до стотици микрометри.

Приготвени се  $\text{GaN}$  наножици со користење елементарен индиум како катализатор во реакцијата помеѓу галиум и амонијак [43]. Наножиците имаат дијаметри од 20 до 50 nm и должини до неколку микрометри, а, исто така, тие се кристални со висока чистота и со преференцијален [100] правец на раст. Треба, исто така, да се напомене дека  $\text{GaN}$  треба да се формираат со  $\text{Fe}$  како катализатор.

Исто така, покажано е дека  $\text{NiO}$  и  $\text{FeO}$  може да имаат улога на катализатори за раст на  $\text{GaN}$  наножици. Галиумот во цврста состојба реагира со амонијакот при температури од  $920$  до  $940^\circ\text{C}$ . Монокристалните  $\text{GaN}$  наножици поседуваат дијаметри од 10 до 40 nm и максимална должина од  $\sim 500 \mu\text{m}$ , со преференцијален [011] правец на раст. Се претпоставува дека под условите за раст,  $\text{NiO}$  и  $\text{FeO}$  првин се редуцирани до метали и металите реагираат со галиумот за да формираат течни капки, овозможувајќи го растот на  $\text{GaN}$  наножиците по пат на VLS методот.

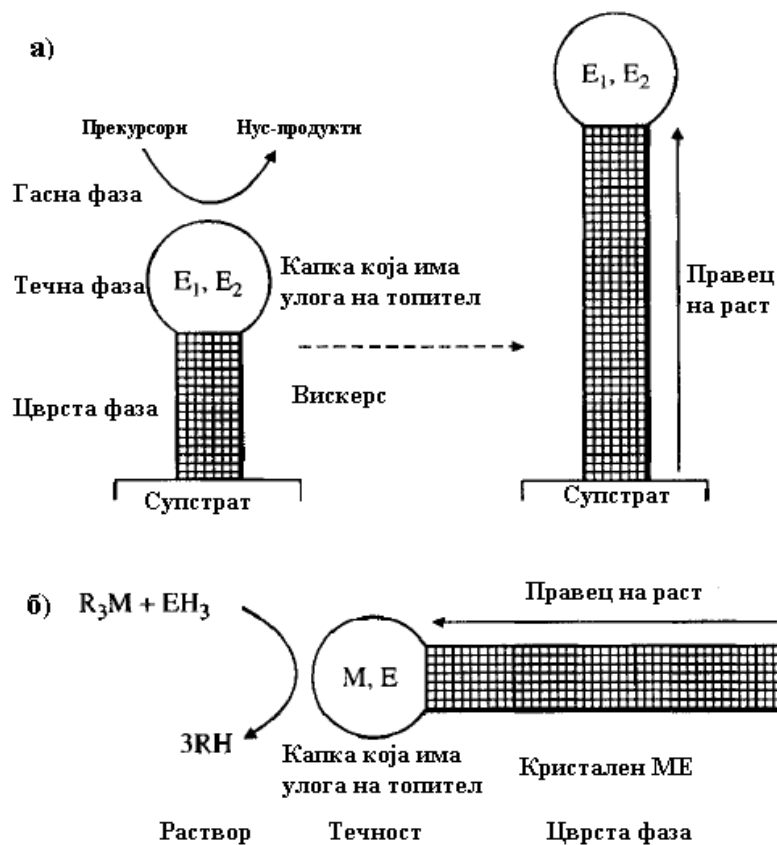
### 3.2.2.5. SLS (раствор-течност-цврста фаза) раст

Главно, потребни се висока температура и вакуум за растот на наножици по VLS методот. Развиен е алтернативен метод кој се нарекува метод на раствор–течност–цврста фаза (SLS) раст од страна на истражувачката група на Бухро (Buhro) [44-46], а за прв пат е применет за добивање на InP, InAs и GaAs наножици со реакции кои се одвиваат во раствор при релативно пониски температури ( $\leq 203$  °C). SLS методот е многу сличен на VLS теоријата; на слика 3.18 е извршена споредба на сличностите и разликите помеѓу овие два метода. Откриено е дека наножиците се поликристални или скоро монокристални со дијаметар од 10 до 150 nm и должина до неколку микрометри. Да го земеме растот на InP наножици како еден пример за да го илустрираме процесот на SLS раст. Прекурсорите кои се користат се типични органометални соединенија:  $\text{In}(t\text{-Bu})_3$  и  $\text{PH}_3$ , кои се растворени во јагледорододен растворувач со протичен катализатор, како што се MeOH, PhSH,  $\text{Et}_2\text{NH}_2$  или  $\text{PhCO}_2\text{H}$ . Во растворот, прекурсорите реагираат со цел да формираат In и P специи кои служат за раст на InP наножици со следнава органометална реакција, која е вообичаено користена при хемиското таложење од гасна фаза:



Металниот индиум функционира како течна фаза или катализатор за растот на InP наножиците. Индиумот се топи на 157 °C и формира течни капки. Претпоставено е дека и P и In се раствораат во капките од In и потоа се таложат за да формираат InP. Откриено е дека кај растот на InP наножиците преовладува [111] правецот на раст, слично како кај VLS методот.

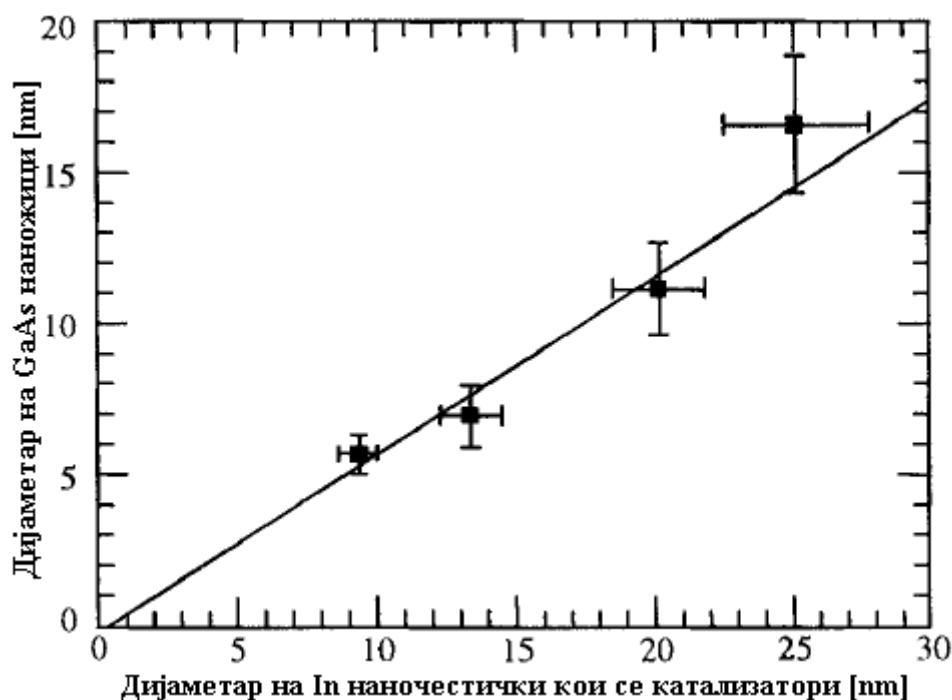
Холмс (Holmes) употребил колоидни катализатори за да ги контролираат дијаметрите на силициумови наножици кои се добиени со SLS раст. Добиеени се големи количини силициумови наножици без дефекти, кои имаат скоро униформен дијаметар кој се протега од 4 до 5 nm и должина од неколку микрометри. Користени се златни нанокластери, со 2,5 nm во дијаметар, обложени со алкантиол за да се насочи растот на силициумови наножици во раствор кој е загреан и под притисок над неговата критична точка. Растворот се состоел од хексан и дифенилсилан, а силициум како прекурсор, и бил загреан на 500 °C и подложен на притисок при 200 или 270 bar. При горните услови за раст, дифенилсиланот се разложува до атоми на силициумот. Силициумовите атоми дифундираат до златните нанокластери и реагираат со нив, при што доаѓа до создавање капки од силициум-злато легура.



Слика 3.18. Споредба на сличностите и разликите помеѓу а) VLS и б) SLS техниките за раст на наножици [[44]].

Кога концентрацијата на силициумот ќе достигне до степен на презаситување, силициумот ќе почне да се таложи надвор од капките на легурата и како резултат на тоа ќе дојде до формирање силициумови наножици. Потребни се суперкритични услови за да се формираат капките од легурата и да се потпомогне кристализацијата на силициумот. Откриено е дека правците на раст на силициумовите наножици зависат од притисокот. Наножиците кои се формирани при 200 bar покажуваат претежно [100] ориентација, додека примероците кои се добиени при 270 bar се ориентирани речиси исклучиво вдолж [111] правецот. Кај сите наножици е откриено дека се обложени со тенок оксиден или јаглеводороден слој, сепак, не е можно да се каже дали обложувањето е формирано за време на растот или по растот на наножиците.

Дијаметарот и должината на наножиците добиени со раст по SLS методот може да бидат контролирани со контролирање на големината на течниот катализатор и времето на раст, на ист начин како кај VLS методите. Слика 3.19 ни ја покажува линеарната зависност помеѓу дијаметрите на формираните GaAs наножици и димензиите на наночестичките од In кои служат како катализатори [46].



Слика 4.19. Линеарна зависност помеѓу дијаметрите на формираните GaAs наножици и димензиите на наночестичките од In кои служат како катализатори [46].

### 3.3. Добивање базирано на шаблон

Добивањето на наноструктурните материјали кое е базирано на шаблон е мошне општ метод и може да се примени за создавање нанопрачки, наножици и нанотубули од полимери, метали, полупроводници и оксиди. Проучени се разни типови шаблони кои поседуваат каналчиња со наноголемина, за да се изврши шаблонски раст на нанопрачки и нанотубули. Највообичаено користени комерцијално достапни шаблони се мембрана од елоксиран (електрохемиски анодно оксидиран) алуминиум оксид [47], полимерни мембрани кои имаат канали создадени со зрачење [48]. Исто така, како шаблон се користени и други типови мембрани, како што се стакло кое содржи подредени наноканали [49], лискун со канали создадени со зрачење [50], мезопорозни материјали, порозен силициум добиен со електрохемиско нагрзување на силициумова кружна плочка, зеолити и јаглородни наноцевки [51,52]. Алуминиумови мембрани со униформна и паралелна порозна структура се добиени по пат на анодна оксидација на алуминиумова лента во раствор на сулфурна, оксална или фосфорна киселина. Порите се подредени во правилен хексагонален распоред, а може да се постигнат високи густини на порите до  $10^{11}$  пори/ $\text{cm}^2$ . Може да се создадат пори со димензии од 10 nm до 100  $\mu\text{m}$  [53,54]. Поликарбонатните мембрани се создадени со бомбардирање на поликарбонатни ленти кои не се порозни, со типична големина од 6 до 20  $\mu\text{m}$ , со фрагменти од нуклеарна фисија за да се создадат вдлабнатини по пат на оштетување на мембраните, и потоа се нагрзуваат овие вдлабнатини со што ќе се создадат пори. Кај полимерните мембрани кои имаат канали создадени со зрачење, порите имаат униформна големина од околу 10

nm, без оглед на тоа што се произволно распределени. Густината на порите може да биде до  $10^9$  пори/cm<sup>2</sup>.

Од аспект на посакуваната димензија на пората или каналот, морфологијата, распределбата на големината и густината на порите, материјалите кои се користат како шаблон треба да исполнат одредени барања. Прво, материјалот кој се користи како шаблон треба да е компатибилен со работните услови. На пример, при процесот на електрохемиско таложење е потребно да се користи шаблон кој е електричен изолатор. Освен за насочена синтеза со шаблон, материјалите од кои се составени шаблоните треба да се хемиски и термички инертни за време на процесот на добивање на наноматеријалите. Второ, материјалите кои се таложат или растворот мора да ги квасат внатрешните ѕидови на порите. Трето, при добивањето на нанопрачки или наножици, таложењето треба да почне од долниот дел или од едниот крај на каналите на шаблонот и да продолжи од едната кон другата страна. Меѓутоа, при растот на нанотубулите, таложењето треба да започне од ѕидот на пората и да продолжи кон внатрешноста на пората. Како резултат на растот насочен од ѕидот кон внатрешноста на пората може да дојде до блокирање на порите, па оваа појава треба да се избегне при процесот на раст на „исполнети“ нанопрачки или наножици. Од кинетички гледна точка, доволната површинска релаксација дозволува максимална густина на пакување, така што е префериран дифузиски лимитируваниот процес. Исто така, треба да се земе предвид лесно да се ослободат наножиците или нанопрачките од шаблоните и лесно да се манипулира со нив за време на експериментите.

### 3.3.1. Електрохемиско таложење

Електрохемиското таложење, исто така, познато како електроталожење (electrodeposition), може да се сфати како посебен тип на електролиза со која се врши таложење на материјал во цврста состојба на електродата. Овој процес опфаќа (1) ориентирана дифузија на растечките специи кои поседуваат електричен полнеж (обично позитивно наелектризирани катјони) низ раствор кога ќе се создаде надворешно електрично поле и (2) редукција на наелектризираните растечки специи на растечката површина на која се одвива таложењето која, исто така, служи и како електрода. Главно, електрохемиското таложење е применливо само за електроспроводливи материјали како што се металите, легурите, полупроводниците и електроспроводливите полимери, бидејќи по иницијалното таложење, електродата ќе биде одвоена од растворот со наталожените специи на неа и електричната струја мора да минува низ новоформируваниот слој од наталожени специи на електродата за да се овозможи процесот на таложење да продолжи и понатаму. Електрохемиското таложење е мошне користена постапка за создавање метални превлеку; овој процес, исто така, е познат како галванизирање (електронанесување) [55]. Во случај кога имаме таложење само во внатрешноста на порите од мембраната која се користи како шаблон, ќе се формираат нанокompозити. Доколку се отстрани мембраната која има улога на шаблон (калап), ќе се добијат нанопрачки или наножици. Да ги разгледаме накратко основите на

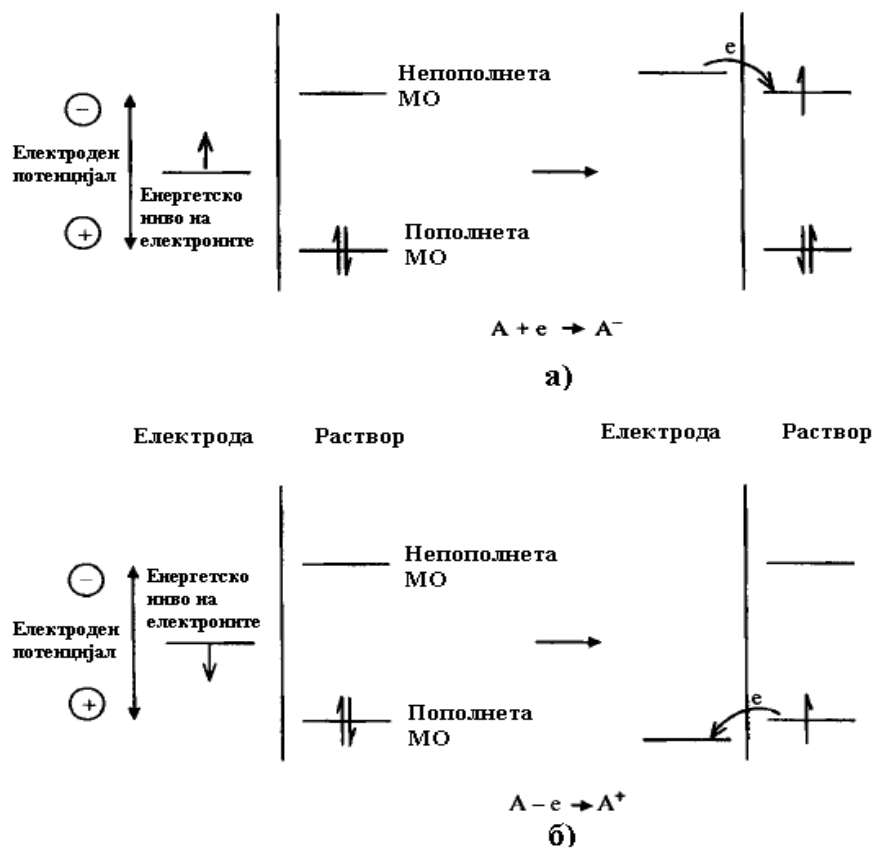
електрохемијата, пред да започнеме детална дискусија за растот на нанопрвичките по пат на електрохемиското таложење.

При вронување на цврсто тело во еден поларен растворувач или електролитен раствор, ќе дојде до формирање површински полнеж. На меѓуфазната граница помеѓу електродата и електролитниот раствор (електролитот), ќе дојде до реакција на оксидација или редукција на површината на електродата, придружено со размена на полнежи низ меѓуфазната површина, сè додека не се постигне рамнотежа. За даден систем, електродниот потенцијал или густината на полнежите на површината,  $E$ , е опишан со Нернстовата равенка:

$$E = E_0 + \frac{R_g T}{n_i F} \ln(a_i) \quad (3.12)$$

Каде  $E_0$  е стандардниот електроден потенцијал, или разликата во потенцијалот помеѓу електродата и растворот, кога активноста,  $a_i$ , на јоните е единица,  $F$ , е Фарадеевата константа,  $R_g$ , е рамнотежната гасна константа и  $T$ , е температурата. Кога електродниот потенцијал е понегативен (повисок) од енергетското ниво на непополнетата молекуларна орбитала во електролитот, електроните ќе се движат од електродата кон растворот, што ќе биде придружено со растворање или редукција на електродата, како што е прикажано на слика 3.20(а). Доколку електродниот потенцијал е попозитивен од енергетското ниво на пополнетата молекуларна орбитала, електроните ќе се движат од електролитот кон електродата и истовремено ќе продолжи да се одвива таложење или оксидација на електролитните јони врз електродата, како што е прикажано на слика 4.20(б) [56]. Реакцијата ќе престане кога ќе се постигне рамнотежа.

Во случај кога две електроди кои се од различен тип на материјал ќе се вронат во еден електролит, секоја од електродите ќе воспостави рамнотежа со електролитот. Таквата рамнотежа ќе биде нарушена, доколку двете електроди се поврзат со надворешно електрично коло. Бидејќи различните електроди поседуваат различни електродни потенцијали, оваа разлика во електродниот потенцијал ќе биде движечка сила за мигрирањето на електроните од електродата со повисок (понегативен) електроден потенцијал кон електродата со понизок (попозитивен) електроден потенцијал. Да земеме како пример  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  електроди кои се вронети во воден раствор, за да го илустрираме електрохемискиот процес. Под претпоставка дека на почетокот активностите на бакарните и цинковите јони во водениот раствор се единица, бакарната електрода има попозитивен електроден потенцијал (0,34 V) од оној на цинковата електрода (-0,76 V). Во надворешното електрично коло, електроните ќе се движат од понегативната електрода ( $\text{Zn}$ ) кон попозитивната електрода ( $\text{Cu}$ ).



Слика 3.20. Приказ на процесот на а) редукција и б) оксидација на специите А во растворот. Прикажаните молекуларни орбитали (МО) на специите А се највисоката пополнета МО и најниската непополнета МО. Како што е прикажано, овие соодветствуваат на еден апроксимативен начин со стандардните електродни потенцијали ( $E_0$ ) на  $A/A^-$  и  $A^+/A$  паровите, респективно [56].

На меѓуфазната граница цинк–раствор, ќе се одвива следнава електрохемиска реакција:



Со оваа реакција ќе се генерираат електрони на меѓуфазната граница, кои потоа ќе се движат низ надворешниот електричен слој кон другата електрода (Cu). Истовремено, Zn ќе продолжи да се раствора од електродата во растворот. На меѓуфазната граница бакар–раствор, ќе се одвива реакција на редукција и како резултат на тоа ќе дојде до таложеење на Cu врз електродата по следнава реакција на редукција:



Овој спонтан процес ќе заврши само кога ќе се постигне рамнотежа. Од Нернстовата равенка може да видиме дека електродниот потенцијал на бакарот ќе се намали поради намалувањето на активноста на бакарните јони во растворот, додека електродниот потенцијал на цинковата електрода ќе се зголеми поради зголемувањето на активноста на цинковите јони во растворот, при понатамошното одвивање на

електрохемиските реакции. Овој систем е типичен пример за галванска ќелија, во која хемискиот потенцијал е претворен во електрицитет (присуство и проток на електричен полнеж). Овој процес може да се менува или, пак, да се одвива во обратна насока, кога ќе се воведо надворешно електрично поле на системот.

Кога ќе се примени надворешно електрично поле на две различни електроди, електродните потенцијали може да бидат сменети, при што електрохемиските реакции на двете меѓуфазни граници електрода–раствор ќе се одвиваат во обратна насока и електроните ќе се движат од попозитивната електрода кон понегативната електрода. Овој процес се нарекува електролиза, кој ја претвора електричната енергија во хемиски потенцијал и претставува процес кој е широко користен за складирање енергија и преработка на материјалите. Системот кој се користи за процесот на електролиза е наречен ќелија за електролиза; во таквиот систем електродата која е поврзана со позитивната страна од напојувањето (уредот кој обезбедува електрична енергија) претставува анода, на која се одвива реакција на оксидација, додека електродата која е поврзана со негативната страна од напојувањето претставува катода, на која се одвива реакцијата на редукција, придружено со таложеење. Понекогаш, електролитското таложеење поради тоа се нарекува катодно таложеење.

Во ќелијата за електролиза не е неопходно анодата да се раствора во електролитот и материјалот кој се таложува да биде од ист вид како оној на катодата. Која електрохемиска реакција ќе се одвива на една електрода (анодата или катодата) зависи од соодветните електродни потенцијали на материјалите кои се присутни во системот. Благородните метали често се користат како инертни електроди во ќелијата за електролиза. Типичниот процес на електролиза се состои од серија на етапи; секоја етапа може да биде лимитирачка етапа во процесот:

- 1) Транспорт на маса низ растворот од едната до другата електрода.
- 2) Хемиски реакции на меѓуфазните граници помеѓу електродите–растворот.
- 3) Транспорт на електрони на електродните површини и низ надворешното електрично коло.
- 4) Други реакции на површината како што се адсорпција, десорпција или рекристализација.

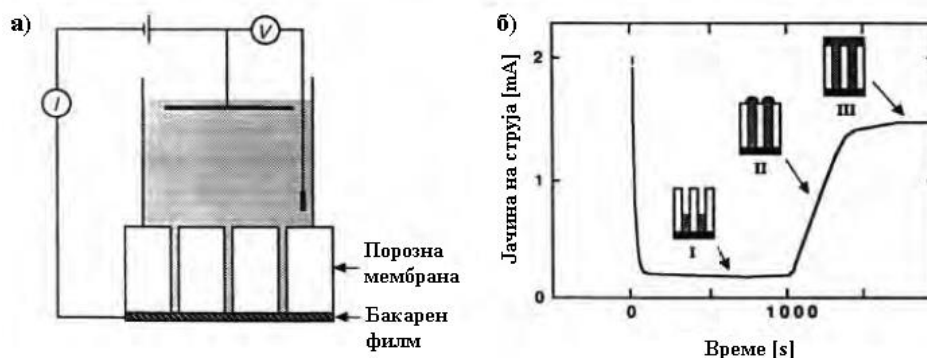
Електрохемиското таложеење е проучувано при производството на наножици од метали, полупроводници и спроводливи полимери без употреба на порозни шаблони и таквиот раст на наножици од спроводливи материјали претставува самопропагирачки процес [57]. Кога мала флукуација придонесува да дојде до формирање мали прачки, растот на прачките или жиците ќе продолжи, бидејќи електричното поле и густината на струјата помеѓу врвовите на наножиците и спротивните електроди ќе бидат поголеми, поради пократкото растојание, од она помеѓу двете електроди. Поголема е веројатноста растечките специии да се наталожат на врвот на наножиците и како резултат на тоа ќе дојде до континуиран раст. Сепак, овој метод е многу тешко да се примени во практиката за добивање наножици, бидејќи е многу тешко, може да се каже дека е и невозможно, да се контролира растот. Поради тоа, се користат шаблони со однапред одредени канали за



да се изврши раст на наножици со електрохемиско таложење. Слика 3.21 ја покажува вообичаената електрохемиска линија за раст на наножици базиран на шаблон со примена на електрохемиско таложење [58]. Шаблонот е прикачен на катодата, кој е потоа донесен во контакт со растворот кој го содржи материјалот што треба да се исталожи. Анодата е сместена во растворот паралелно на катодата.

Кога ќе биде употребено електрично поле, катјоните дифундираат кон катодата и се редуцираат на неа, резултирајќи во раст на наножици во внатрешноста на порите од шаблонот. Оваа слика, исто така, шематски ја прикажува густината на струјата при различни времиња на таложење при примена на константно електрично поле. Посин (Possin) [50] приготвил различни метални наножици со електрохемиско таложење во внатрешноста на порите од лискун кој содржи канали создадени со зрачење.

Вилијамс (Williams) и Џордано (Giordano) [59] добиле сребрени наножици со дијаметри под 10 nm. Со помош на потенциостатско електрохемиско добивање со шаблон тие добиле различни метални наножици, од Ni, Co, Cu и Au со номинални дијаметри на порите од 10 до 200 nm и е утврдено дека наножиците се вистинска реплика на порите. Витни (Whitney) [58] создал подредени низи на наножици од никел и кобалт по пат на електрохемиско таложење на метали во шаблони кои содржат канали што се создадени со зрачење. Од страна на Занг (Zhang) [60] се добиени наножици од монокристален антимоно со раст во мембрани од анодно оксидиран алуминиум оксид со помош на пулсирачко електроталожење.

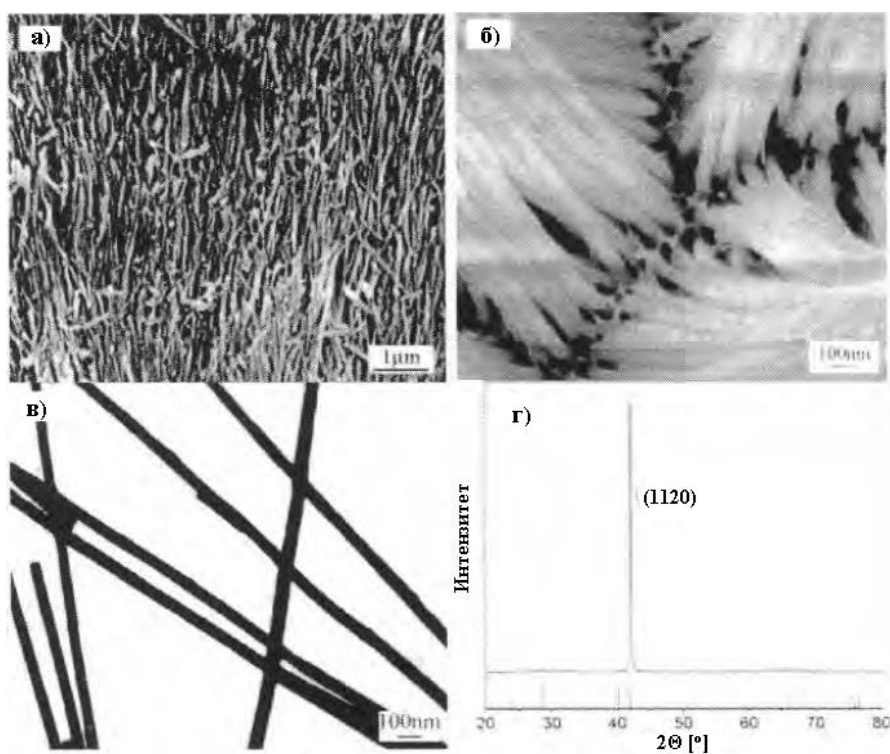


Слика 3.21. Вообичаената електрохемиска линија за раст на наножици базиран на шаблон со примена на електрохемиско таложење. а) Шематски приказ на распоред на електродите за таложење на наножици. б) Јачина на струја – време крива за електрохемиско таложење на Ni во поликарбонатна мембрана која има пори со 60 nm дијаметар при  $-1,0$  V. Вметнатите слики ги покажуваат различните етапи од електрохемиското таложење [58].

Наножици од монокристално и поликристално суперспроводливо олово, исто така, се приготвени со пулсирачко електрохемиско таложење [61]. Неочекувано е дека растот на монокристалните оловни наножици бара поголем отстапување од рамнотежните услови (поголем пренапон) од она кое е потребно за растот на

поликристалните оловни наножици. По пат на електрохемиско таложење се добиени полупроводнички нанопрачки од CdSe и CdTe од страна на Клајн (Klein) [62] во шаблон од анодно оксидиран алуминиум оксид, а Шоенбергер (Schönenberger) [63] добил спроводлив полипирол по електрохемиски пат во порозен поликарбонат. На слика 3.22 се прикажани SEM фотографии од метални наножици кои се добиени по пат на електрохемиско таложење во шаблони.

По пат на електрохемиско таложење мажат да се приготват шупливи метални тубули. За да се изврши растот на металните тубули, најпрвин е потребно сидовите на порите од шаблонот да бидат хемиски дериватизирани со што металот преференцијално ќе се таложи на сидовите на порите наместо да се таложи на дното од електродата. Таквиот хемизам на површината на сидовите на порите е постигнат со прицврстување на молекули од силан. На пример, порозната површина на шаблонот од анодно оксидираниот алуминиум оксид била покриена со цијаносилани, и понатамошното електрохемиско таложење резултирало во раст на златни тубули.



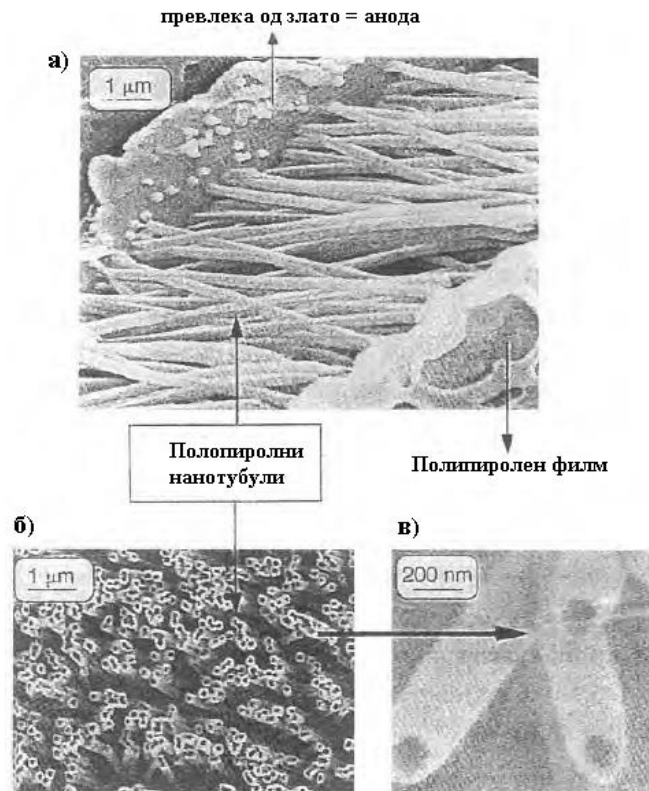
Слика 3.22. а) Снимка од SEM со ефект на поле која ја покажува општата морфологија на подредените наножици од антмон. б) Снимка од SEM која го покажува степенот на заполнетост на шаблонот и варирањето на висината на наножиците. в) TEM снимка на наножици од антмон која ја покажува морфологијата на индивидуални наножици. г) XRD дифрактограми на подредени наножици од антмон; единствениот дифракциски пик укажува дека сите наножици имаат иста ориентација [60].

Исто така, применет е процес на добивање без струја (electroless electrolysis) за добивање наножици или нанопрачки [64-66]. Таложењето без струја, всушност,

претставува хемиско таложее кое вклучува примена на хемиски агент за да се нанесе материјал од околната фаза врз површината на шаблонот. Значајната разлика помеѓу електрохемиското таложее и таложееето без струја е тоа што кај првиот метод, таложееето започнува на дното на електродата и материјалот кој се таложии мора да биде електроспроводлив, додека кај вториот метод не е потребно материјалот кој се таложии да биде електроспроводлив и кај овој метод таложееето започнува од сидовите на порите и продолжува навнатре. Според тоа, главно, електрохемиското таложеее резултира во формирање „исполнети“ нанопрачки или наножици од спроводливи материјали, додека со таложееето без струја може да се добијат шупливи фибрили или нанотубули. Кај електрохемиското таложеее, должината на наножиците или нанопрачките може да биде контролирана со контролирање на времето на таложеее, додека должината на нанотубулите е единствено зависна од должината на каналите или порите во кои се врши таложееето, која е честопати еднаква на дебелината на мембраните. Промената на времето на таложеее ќе резултира во добивање нанотубули со различна дебелина на сидот. Зголеменото време на таложеее води кон дебел сид и продолженото таложеее може да формира исполнета нанопрачка. Сепак, продолженото време на таложеее не го гарантира формирањето на исполнети нанопрачки. На пример, тубулите од полианилин никогаш не се пополнуваат целосно, дури и при продолжено време на полимеризација [67].

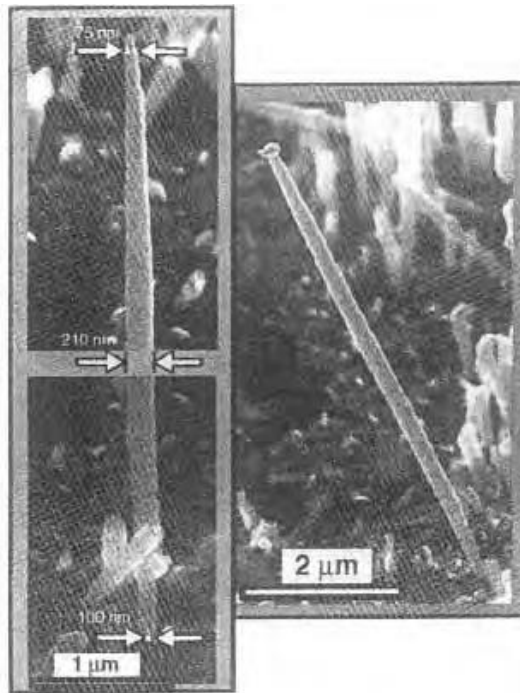
Забележано е дека главно се формираат полимерни нанотубули, дури и при електрохемиското таложеее, спротивно на „исполнетите“ метални нанопрачки или наножици. Таложееето или оцврснувањето на полимерите во внатрешноста на порите од шаблонот започнува на површината и продолжува навнатре. Мартин (Martin) [68] предложил да го објасни овој феномен со помош на електростатското привлекување помеѓу поликатјонскиот полимер кој расте и анјонските страни вдолж сидовите на порите на поликарбонатната мембрана. Притоа, иако мономерите се мошне растворливи, поликатјонската форма на полимерите е тотално нерастворлива. Поради тоа, постои солвофобна (solvophobic) компонента, која води кон таложеее на површината на порите.

Освен тоа, дифузијата на мономерите низ порите може да стане лимитирачки стадиум и мономерите кои се наоѓаат во внатрешноста на порите може брзо да бидат истрошени. Таложеее на полимерите во внатрешноста на порите запира и влезот ќе стане затворен. Слика 3.23 покажува SEM фотографии од таков тип на полимерни наноцевки [69].



Слика 3.23. SEM снимки од полимерни [69].

Иако многу истражувачки групи имаат извршено раст на нанопрачки и наножици со униформна големина кои се добиени на шаблон од поликарбонатни мембрани, Шоенбергер (Schönenberger) и соработниците објавиле дека каналите од карбонатните мембрани не се секогаш униформни во дијаметарот. Тие добиле метални наножици од Ni, Co, Cu и Au, како и наножици од полипирол, со користење поликарбонатни мембрани со номинални дијаметри на порите од 10 до 200 nm по пат на електролиза. Од двете потенциостатски проучувања за процесот на раст и SEM анализите за морфологијата на наножиците, тие заклучиле дека порите главно не се цилиндрични со константен попречен пресек, туку дека имаат форма на пура. За анализираните пори кои се со номинален дијаметар од 80 nm, средниот пресек на порите е поширок за фактор 3. Слика 3.24 покажува неколку такви метални наножици со променлив (неизедначен) дијаметар кои се добиени во поликарбонатни мембрани по пат на електрохемиско таложење.

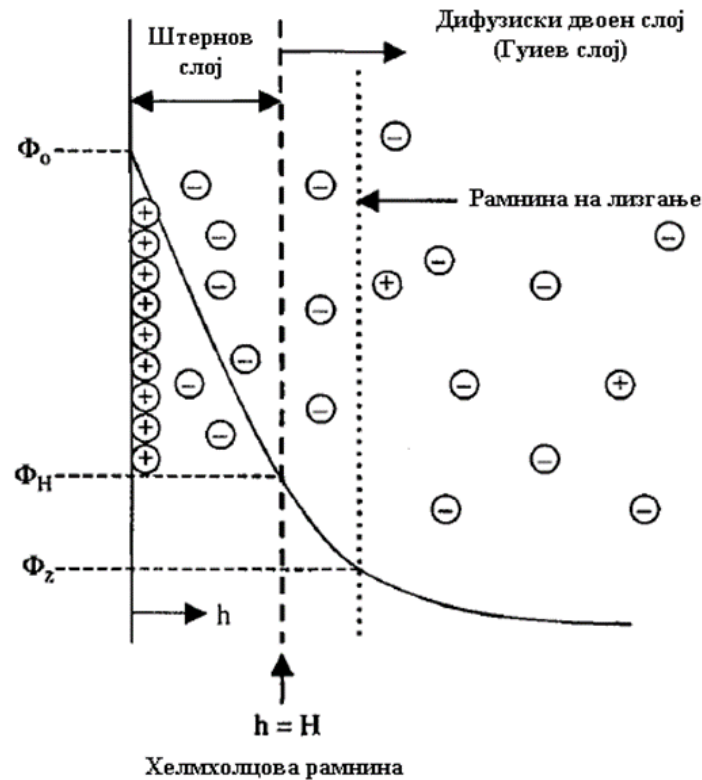


Слика 3.24. SEM фотографии од метални наножици што имаат неизедначен дијаметар кои се добиени со раст во поликарбонатни мембрани по пат на електрохемиско таложење [63].

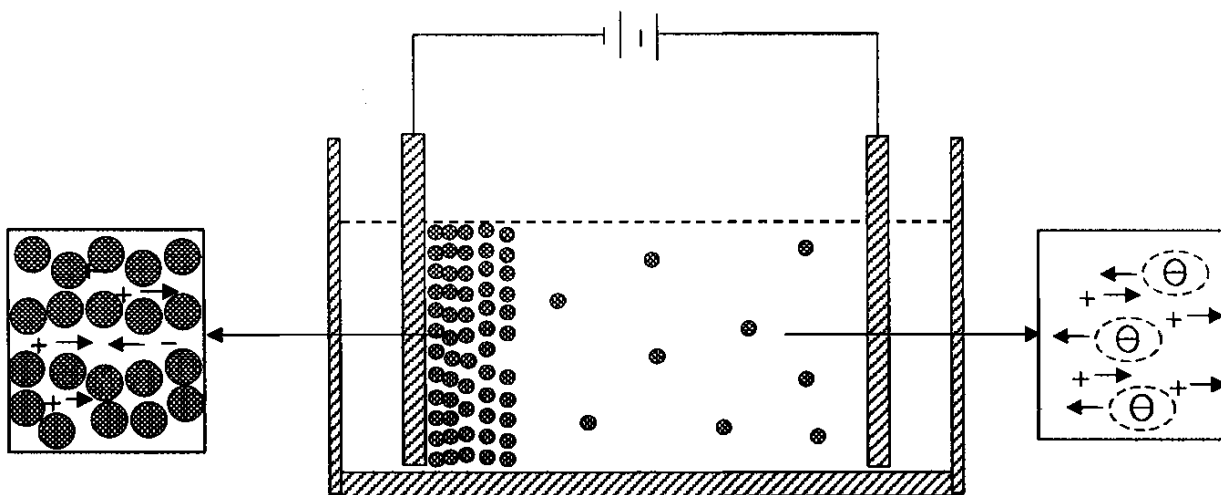
### 3.3.2. Електрофоретско таложење

Техниката на електрофоретско таложење е широко истражена техника, особено во таложењето на филмови од керамички и органокерамички материјали на катода од колоидни дисперзни раствори [70-72]. Електрофоретското таложење се разликува од електрохемиското таложење од неколку аспекти. Прво, материјалот кој се таложи со методот на електрофоретско таложење треба да не биде електроспроводлив. Второ, честичките со наноголемина во колоидниот дисперзен раствор обично се стабилизирани по пат на електростатски или електростерни (electrosteric) механизми. Како што беше дискутирано во претходниот дел, при диспергирање на наночестички во поларен растворувач или во електролитен раствор, површината на наночестичките ќе развие електричен полнеж по пат на еден или на повеќе од наведените механизми: (1) преференцијално растворање или (2) таложење на полнежите или наелектризираните специи, (3) преференцијална редукција или (4) оксидација и (5) адсорпција на наелектризираните специи како што се полимерите. Наелектризираните површини по електростатски пат ќе ги привлечат спротивно наелектризираните специи (вообичаено наречени спротивно наелектризираните јони) во растворувачот или растворот. Како резултат на комбинацијата од електростатски сили, Брауновото движење и осмотските сили ќе дојде до формирање на таканаречената структура на двоен слој прикажана на слика 3.25.

Сликата ја отсликува позитивно наелектризираната површина на честичката, концентрациските профили на негативните (спротивно наелектризирани јони) и позитивните јони (јони кои ја детерминираат наелектризираноста на површината), како и профилот на електричен потенцијал. Концентрацијата на спротивно наелектризираните јони градиентно се намалува со зголемувањето на растојанието од површината на честичката, додека концентрацијата на јоните кои ја детерминираат наелектризираноста на површината градиентно се зголемува. Како резултат на тоа, електричниот потенцијал ќе се намалува со зголемување на оддалеченоста од површината на честичката. Близу до површината на честичката, електричниот потенцијал се намалува линеарно, во подрачјето кое е познато како Штернов слој. Надвор од Штерновиот слој, намалувањето ќе се карактеризира со експоненцијална зависност и подрачјето помеѓу Штерновиот слој и местото каде електричниот потенцијал ќе има вредност нула се нарекува дифузиски слој. Заедно, Штерновиот слој и дифузискиот слој се нарекуваат структура на двоен слој во класичната теорија на електростатската стабилизација.



Слика 3.25. Шематски приказ на структура на електричен двоен слој и електричен потенцијал близу до цврстата површина со претставените слоеви, Штернов и Гуиев. Земена е претпоставката дека површинскиот полнеж е позитивен.



Слика 3.26. Шематски приказ на процесот на електрофореза. По примената на надворешно електрично поле врз колоидниот систем или сол-фазата, наелектризираните наночестички или нанокластери кои го сочинуваат колоидниот систем или сол-фазата ќе бидат придвижени како резултат на електричното поле, додека спротивно наелектризираните јони ќе дифундираат во спротивна насока [73].

По примена на надворешно електрично поле на колоидниот систем или сол-фазата, наелектризираните честички кои го сочинуваат колоидниот систем или сол-фазата ќе бидат придвижени како резултат на електричното поле, како што е шематски прикажано на слика 3.25 [73].

Овој вид движење се нарекува електрофореза. Кога наелектризираната честичка е во движење, дел од растворувачот или растворот кој ја опкружува честичката ќе се придвижи со неа, бидејќи одреден дел од растворувачот или растворот е цврсто поврзан со честичката. Рамнината која го дели цврсто врзаниот течен слој од останатата течност се нарекува рамнина на лизгање. Електричниот потенцијал на рамнината на лизгање е познат како зета потенцијал. Зета потенцијалот претставува важен параметар при одредувањето на стабилноста на колоидните дисперзни системи или сол-фазата; обично е потребен зета потенцијал кој има вредност поголема од околу 25 mV за еден систем да биде стабилизан. Зета потенцијалот е детерминиран од голем број фактори, како што се густината на електричните полнежи на површината од честичката, концентрацијата на спротивно наелектризираните јони во растворот, поларноста на растворувачот и температурата. Зета потенцијалот,  $\zeta$ , околу една сферна честичка може да биде опишан како:

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r a(1+\kappa a)} \quad (3.15)$$

со

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}}$$

каде  $Q$  е електричниот полнеж на честичката,  $a$  е радиусот на честичката до рамнината на лизгање,  $\epsilon_r$  е релативната диелектрична константа на медиумот, а  $n_i$  и  $z_i$  се концентрацијата на оддалечениот/подалечниот медиум и валентноста на  $i^{\text{тиот}}$  јон во системот, соодветно. Важно е да се спомене дека како резултат на позитивно наелектризираната површина ќе се добие позитивен зета потенцијал во разблажениот систем. Високата концентрација на спротивно наелектризираните јони, сепак, ќе резултира во зета потенцијал со спротивен предзнак.

Подвижноста на наночестичките во колоидниот дисперзен систем или сол-фазата,  $\mu$ , зависи од диелектричната константа на течниот медиум,  $\epsilon_r$ , зета потенцијалот на наночестичката,  $\zeta$ , и вискозноста на флуидот,  $\eta$ . Предложени се неколку форми за оваа зависност, а една од нив е Хакеловото (Hückel) равенство [74]:

$$\mu = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{3\pi\eta} \quad (3.16)$$

Електрофоретското таложење едноставно го користи ориентираното движење на наелектризираните честички за да се создаде раст на филмови или монолити по пат на обогатување на површината на електродата со цврсти честички од колоидниот дисперзен систем или сол-фазата. Доколку честичките се позитивно наелектризирани (попрецизно кажано, доколку честичките имаат позитивен зета потенцијал), тогаш таложењето на цврстите честички ќе се одвива на катодата. Во спротивен случај, таложењето ќе се одвива на анодата. На електродите, електрохемиските реакции на површината ќе продолжат да се одвиваат за да се генерираат или да се примат електрони. Електростатскиот двоен слој ќе се изгуби откако ќе дојде до таложење на површината на која се одвива растот, и честичките ќе коагулираат (ќе се зацврстат). Не постојат многу податоци за однесувањето на честичките при нивното таложење на површината на која се одвива растот. Очекувано е да дојде до одредена површинска дифузија и релаксација. Релативно јаки сили на привлекување, вклучувајќи го и формирањето на хемиски врски помеѓу две честички, ќе се развијат откако ќе дојде до оцврстување на честичките. Филмовите или монолитите кои се добиени по пат на електрофоретско таложење од колоидни дисперзни системи или сол-фази во суштина претставуваат компактирање на честички со наноголемина. Таквите филмови или монолити се порозни, т.е. постојат празнини во нивната внатрешност. Типичните густини на пакување, кои се дефинирани како фракција на цврста фаза (исто така, се нарекува зелена густина) се помали од 74 %, што е најголемата густина на пакување за сферични честички со униформна големина. Зелената густина на филмовите или монолитите кои се добиени по пат на електрофоретско таложење силно зависат од концентрацијата на честичките во сол-фазите или колоидните дисперзни системи, зета потенцијалот, применетото надворешно електрично поле и кинетиката на реакциите помеѓу површината на честичките. Бавната реакција и бавното пристигнување на наночестичките на површината ќе овозможи доволен степен на релаксација на честичката на површината на која се одвива таложењето, при што се очекуваат големи густини на пакување.



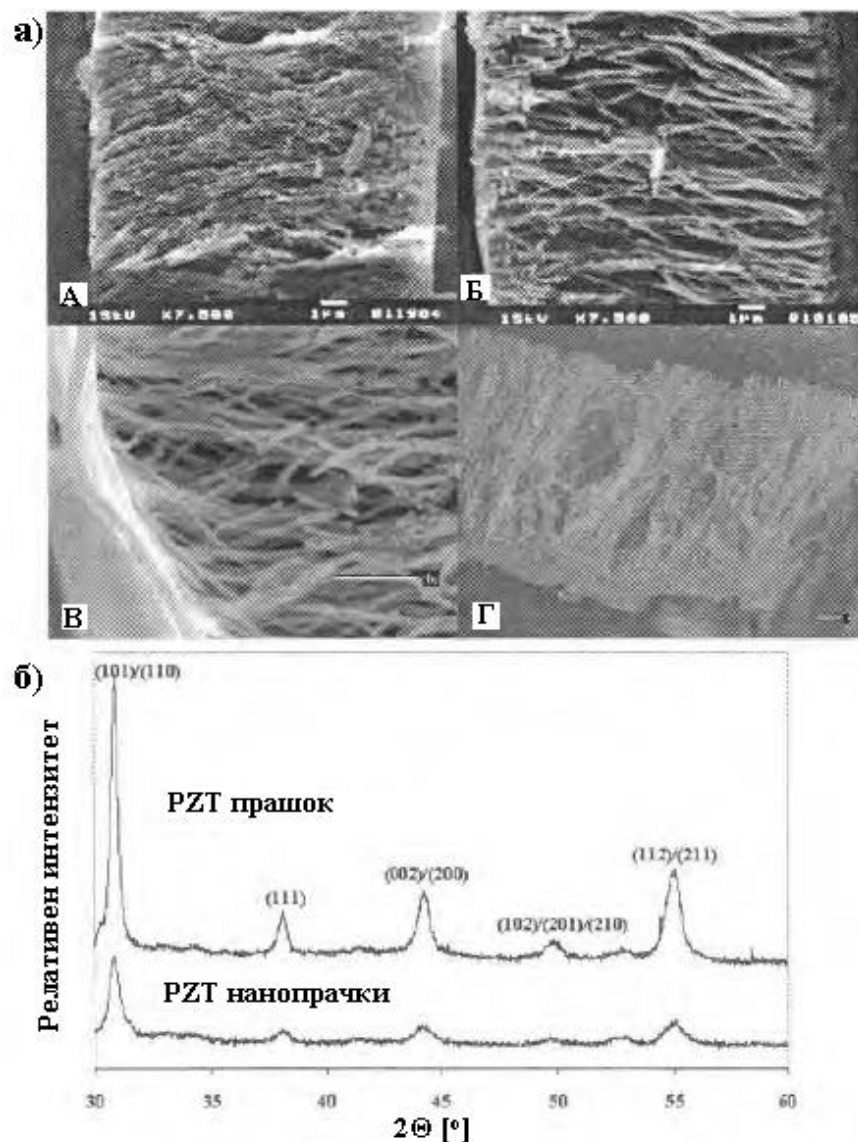
Предложени се многу теории за да се објаснат процесите што се одвиваат на површината на која се одвива таложето за време на електрофоретското таложее. Електрохемискиот процес на површината на која се одвива таложето или електродите е комплексен и варира од систем до систем. Сепак, главно, постоењето/појавата на електрична струја за време на електрофоретското таложее, укажува дека се одвиваат реакции на редукција и оксидација на електродите и/или површините на кои се одвива таложето. Во многу случаи, филмовите или монолитите кои се добиени со електрофоретското таложее се електрични изолатори. Меѓутоа, филмовите или монолитите се порозни и површината на порите ќе биде наелектризирана исто како површината на наночестичката, бидејќи површинскиот полнеж зависи од цврстиот материјал и од растворот. Покрај тоа, порите се пополнети со растворувач или раствор кој содржи спротивно наелектризирани јони и јони кои го детерминираат електричниот полнеж. Електричната спроводливост помеѓу површината на која се одвива растот и електродата која се наоѓа на долниот дел ќе продолжи или по пат на површинска спроводливост или по пат на спроводливост од растворот.

Лимер (Limmer) [75-77] ги искомбинирал методите на сол-гел приготвувањето и електрофоретското таложее за да изврши раст на нанопрачки од разни оксиди, вклучувајќи ги и комплексните оксиди, како што се олово цирконат титанат и бариум титанат. Во неговиот пристап била применета конвенционална сол-гел постапка за добивање на разни сол-фази. Со соодветно контролирање на приготвувањето на сол-фазата, биле формирани нанометарски честички со однапред одреден стехиометриски состав, кои биле електростатски стабилизирани со регулирање до соодветна рН и, исто така, биле униформно диспергирани во растворувач. При изложување на надворешно електрично поле, овие електростатски стабилизирани честички ќе реагираат на тоа електрично поле, ќе се движат кон катодата или кон анодата и ќе се наталожат на една од нив, во зависност од површинскиот електричен полнеж (попрецизно кажано, зета потенцијалот) на наночестичките. Со примена на поликарбонатни мембрани, кои содржат каналчиња кои се изгравирани со зрачење, и електрично поле од  $\sim 1,5$  V/cm, тој добил наножичи со дијаметри во опсег од 40 до 175 nm и должина од 10  $\mu$ m, кои соодветствуваат со дебелината на мембраната. Наночестички биле добиени од анатас  $\text{TiO}_2$ , аморфен  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  со перовскитна структура,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  со слоеста перовскитна структура. Нанопрачките кои биле добиени од сол-фаза и електрофоретско таложее имале кристална или аморфна структура. Една од предностите на оваа техника е можноста за добивање комплексни оксиди и органски-неоргански хибриди со однапред одреден стехиометриски состав; на слика 3.26 се прикажани нанопрачки и XRD спектар од  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  нанопрачки. Уште една предност е применливоста на разни типови материјали; на слика 3.27 се прикажани нанопрачки од  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaTiO}_3$ .

Ванг (Wang) [78] применил електрофоретско таложее за формирање нанопрачки од  $\text{ZnO}$  од колоидни сол-фази.  $\text{ZnO}$  колоидната сол-фаза била приготвена со хидролизирање на алкохолан раствор од цинк ацетат со  $\text{NaOH}$ , со додавање мало количество од цинк нитрат кој дејствува како врзивно средство. Потоа овој раствор бил

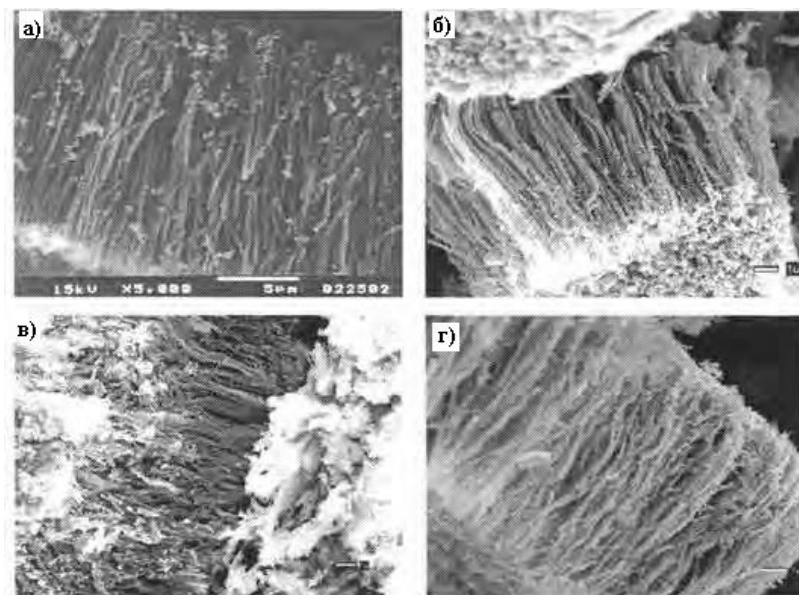
вметнат во внатрешноста на порите на мембрани од елоксиран алуминиум диоксид при напони во опсег од 10 до 400 V. Откриено е дека пониските напони водат кон густи, цврсти нанопрачки, додека повисоките напони предизвикуваат формирање шупливи тубули. Механизмот кој е предложен објаснува дека повисоките напони предизвикуваат диелектричен пробив на елоксираниот алуминиум оксид, предизвикувајќи тој да стане слично наелектризиран како катодата. Електростатското привлекување помеѓу ZnO наночестичките и сидовите на порите потоа ќе води кон формирање тубули.

Исто така, биле добиени и монокристални TiO<sub>2</sub> наножици по пат на електрохемиски предизвикано сол-гел таложее базирано на шаблон. Електролитниот раствор од титан диоксид бил приготвен со користење на методот кој е развиен од страна на Натарајан (Natarajan) и Ногами (Nogami) [79], во кој Ti прашок бил растворен во воден раствор од H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>OH, при што се формираат TiO<sup>2+</sup> јонски кластери.



Слика 3.27. а) SEM микорофотографија од нанопрачки и б) XRD спектар од Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> нанопрачки добиени по пат на сол-гел електрофоретско таложее базирано на шаблон.

При подложување на надворешно електрично поле,  $\text{TiO}_2^{2+}$  јонските кластери дифундираат кон катодата и се подложени на реакции на хидролиза и кондензација и како резултат на ова доаѓа до таложење на нанопрачки од аморфна  $\text{TiO}_2$  гел-фаза. По термичкото третирање на  $240\text{ }^\circ\text{C}$  за време од 24 часа на воздух, добиени се наножици од монокристален  $\text{TiO}_2$  со анатас структура кои имале дијаметри од 10, 20 и 40 nm и должини од 2 до 10  $\mu\text{m}$ . Сепак, не се идентификувани ориентациите на оските на кристалите. Овде формирањето на монокристалниот  $\text{TiO}_2$  е по пат на кристализација на аморфна фаза при покачена температура, бидејќи се верува дека доаѓа до епитаксијално составување на кристалните  $\text{TiO}_2$  честички со наноголемина за да се формира монокристална нанопрачка. Прикажано е епитаксијално агломерирање на две кристални честички со наноголемина [80], иако не се создадени големи монокристали по пат на соединување на нанокристални честички. Слика 4.28 ни покажува микрофотографии од монокристални нанопрачки на  $\text{TiO}_2$  кои се добиени по пат на електрохемиски предизвикано сол-гел таложење базирано на шаблон.

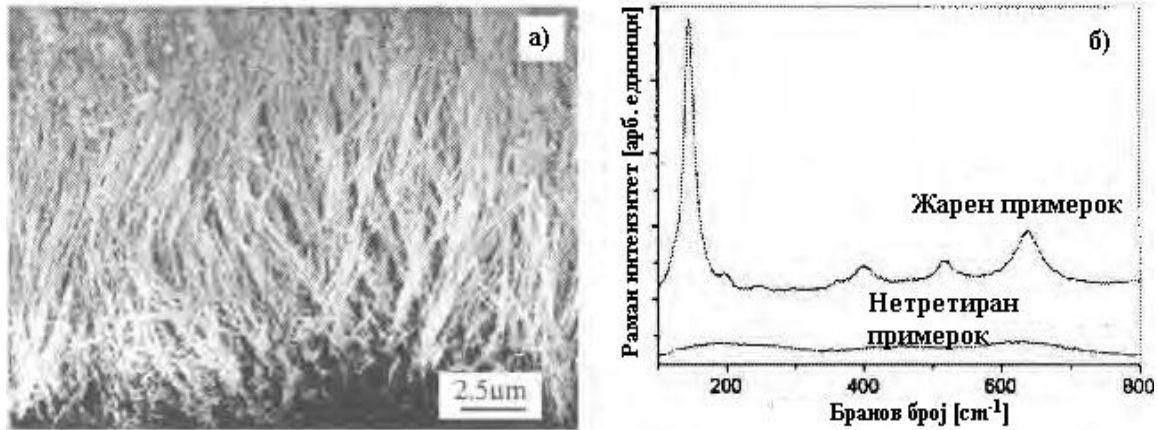


Слика 3.28. SEM фотографии од нанопрачки на а)  $\text{SiO}_2$ , б)  $\text{TiO}_2$ , в)  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  и г)  $\text{BaTiO}_3$  добиени по пат на сол-гел електрофоретско таложење базирано на шаблон [76].

### 3.3.3. Полнење на шаблонот (калапот)

Директното полнење на шаблонот претставува наједноставен и многустран метод за приготвување на нанопрачки и нанотубули. Најчесто, течен прекурсор или прекурсорската смеша се користи за пополнување на порите. Постојат неколку услови кои треба да се исполнат при полнењето на шаблонот. Најпрвин, натопувањето на сидот на пората треба да биде доволно добро за да се овозможи навлегување и целосно пополнување со течниот прекурсор или прекурсорската смеша. За полнење при ниски температури, површината на сидовите на порите лесно може да биде модифицирана за да биде или хидрофилна или хидрофобна со внесување монослој од органски молекули.

Второ, материјалите од кои е изработен шаблонот треба да бидат хемиски инертни. Трето, потребно е да се контролира собирањето на внесениот материјал за време на процесот на оцврстување. Доколку адхезијата помеѓу сидовите на порите и внесениот материјал е слаба или доколку оцврстувањето започне од центарот, или од едниот крај на пората, или униформно, најверојатно ќе се формираат цврсти нанопрачки. Сепак, доколку адхезијата е многу силна или доколку оцврстувањето започне на меѓуфазната граница и продолжи навнатре, најверојатно ќе дојде до формирање шупливи нанотубули.



Слика 4.29. SEM микрофотографија на нанопрачки од монокристален TiO<sub>2</sub> добиен по пат на сол-гел електрофоретско таложење базирано на шаблон.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Adv. Mater.* 15, 353 (2003).
2. P. Hartman and W.G. Perdok, *Acta Cryst.* 8, 49 (1955).
3. A. W. Vere, *Crystal Growth: Principles and Progress*, Plenum, New York, 1987.
4. W. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 243, 299 (1951).
5. P. Hartman, *Z. Kristallogr.*, 121, 78 (1965).
6. P. Hartman, *Crystal Growth: An Introduction*, North Holland, Amsterdam, 1973.
7. C. Herring, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, University of Chicago, Chicago, IL, 1952.
8. W. W. Mullins, *Metal Surfaces: Structure Energetics and Kinetics*, The American Society of Metals, Metals Park, OH, 1962.
9. G. W. Sears, *Acta Metal.* 3, 361 (1955).
10. G. W. Sears, *Acta Metal.* 3, 367 (1955).
11. W. Dimnar and K. Neumann, in *Growth and Perfection of Crystals*, eds., R.H. Doremus, R. W. Roberts, and D. Turnbull, John Wiley, New York, pp. 121, 1958.
12. Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science* 291, 1947 (2001).
13. Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 15, 432 (2003).
14. M. Volmer and I. Estermann, *Z. Physik* 7, 13 (1921).
15. X. Y. Kong and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 3, 1625 (2003).
16. Y. Liu, C. Zheng, W. Wang, C. Yin, and G. Wang, *Adv. Mater.* 13, 1883 (2001).
17. Y. Yin, G. Zhang, and Y. Xia, *Adv. Func. Muter.* 12, 293 (2002).
18. X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia, *Nano Lett.* 2, 1333 (2002).
19. Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, and X. Zhang, *Chem. Mater.* 14, 3564 (2002).
20. B. Gates, Y. Yin, and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12582 (2000).
21. B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, and Y. Xia, *Adv. Mater.* 13, 1380 (2001).
22. B. Gates, Y. Yin, and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 582 (1999).
23. W. Wang, C. Xu, G. Wang, Y. Liu, and C. Zheng, *Adv. Mater.* 14, 837 (2002).
24. Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, *Nano Lett.* 2, 165 (2002).
25. J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, and H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 1186 (2002).
26. J. J. Urban, J. E. Spanier, L. Ouyang, W. S. Yun, and H. Park, *Adv. Mater* 15, 423 (2003).
27. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964).

28. R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, and S. M. Arnold, *J. Appl. Phys.* 35, 2993 (1964).
29. R. S. Wagner, in *Whisker Technology*, ed. by A. P. Levitt, Wiley, New York, 47, 1970.
30. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Trans. Metal. Soc. AIME* 233, 1053 (1965).
31. G. A. Bootsma and H. J. Gassen, *J. Cryst. Growth* 10, 223 (1971).
32. C. M. Lieber, *Solid State Commun.* 107, 106 (1998).
33. J. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* 32, 435 (1999).
34. A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science* 279, 208 (1998).
35. X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.* 12, 298 (2000).
36. M. S. Gudixsen and C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8801 (2000).
37. M. S. Gudixsen, J. Wang, and C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* 105, 4062 (2001).
38. E. I. Givargizov, *Highly Anisotropic Crystals*, D. Reidel, Dordrecht, 1986.
39. Y. Wu and P. Yang, *Chem. Mater.* 12, 605 (2000).
40. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.* 13, 113 (2001).
41. Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G. -S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, *Adv. Mater.* 12, 746 (2000).
42. D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3076 (1998).
43. C. C. Chen and C. C. Yeh, *Adv. Mater.* 12, 738 (2000).
44. T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gobbons, and W. E. Buhro, *Science* 270, 1791 (1995).
45. W. E. Buhro, *Polyhedron* 13, 1131 (1994).
46. H. Yu and W. E. Buhro, *Adv. Mater.* 15, 416 (2003).
47. R. C. Furneaux, W. R. Rigby, and A. P. Davidson, *Nature* 337, 147 (1989).
48. R. L. Fleisher, P. B. Price, and R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids*, University of California Press, Berkeley, CA, 1975.
49. R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, and C. E. Ford, *Science* 258, 783 (1992).
50. G. E. Possin, *Rev. Sci. Instrum.* 41, 772 (1970).
51. C. Guerret-Piecourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, and H. Pascard, *Nature* 372, 761 (1994).
52. P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, and C. Colliex, *Nature* 375, 564 (1995).
53. D. AlMawiawi, N. Coombs, and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* 70, 4421 (1991).
54. C. A. Foss, M. J. Tierney, and C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* 96, 9001 (1992).

55. J. B. Mohler and H. J. Sedusky, *Electroplating for the Metallurgist, Engineer and Chemist*, Chemical Publishing Co. Inc., New York, 1951.
56. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
57. F. R. N. Nabarro and P. J. Jackson, in *Growth and Perfection of Crystals*, eds., R. H. Doremus, B. W. Roberts, and D. Turnbull, John Wiley, New York, p. 13, 1958.
58. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Science* 261, 1316 (1993).
59. W. D. Williams and N. Giordano, *Rev. Sci. Instrum.* 55, 410 (1984).
60. Y. Zhang, G. Li, Y. Wu, B. Zhang, W. Song, and L. Zhang, *Adv. Mater.* 14, 1227 (2002).
61. G. Yi and W. Schwarzacher, *App. Phys. Lett.* 74, 1746 (1999).
62. J. D. Klein, R. D. Herrick, II, D. Palmer, M. J. Sailor, C. J. Brumlik, and C.R. Martin, *Chem. Mater.* 5, 902 (1993).
63. C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L.G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, and U. Staufer, *J.Phys. Chem. B*101, 5497 (1997).
64. C. -G. Wu and T. Bein, *Science* 264, 1757 (1994).
65. P. M. Ajayan, O. Stephan, and Ph. Redlich, *Nature* 375, 564 (1995).
66. W. Han, S. Fan, Q. Li, and Y. Hu, *Science* 277, 1287 (1997).
67. C. R. Martin, *Chem. Mater.* 8, 1739 (1996).
68. C. R. Martin, *Science* 266, 1961 (1994).
69. L. Piraux, S. Dubois, and S. Demoustier-Champagne, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*131, 357 (1997).
70. I. Zhitomirsky, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 97, 297 (2002).
71. O. O. Van der Biest and L.J. Vandeperre, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29, 327 (1999).
72. P. Sarkar and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1987 (1996).
73. A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer, Norwell, MA, 1998.
74. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, London, 1981.
75. S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, and G. Z. Cao, *Adv. Mater.* 13, 1269 (2001).
76. S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, and G. Z. Cao, *Adv. Func. Mater.* 12, 59 (2002).
77. S. J. Limmer and G. Z. Cao, *Adv. Mater* 15, 427 (2003).

78. Y. C. Wang, I. C. Leu, and M. N. Hon, *J. Mater Chem.* 12, 2439 (2002).
79. C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1547 (1996).
80. R. L. Penn and J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 63, 1549 (1999).
81. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, University of Washington, USA, Imperial College Press, 2004.



# Поглавје 4

## ДВОДИМЕНЗИОНАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ: ТЕНКИ ФИЛМОВИ

### 4.1. Вовед

Таложето тенки филмови е предмет кој интензивно се проучува скоро еден век, при што се развиени и подобри многу методи [92]. Многу од овие техники се развиени и широко применувани во индустриите, што за возврат обезбедува голема движечка сила за понатамошен развој и подобрување на техниките на таложее. На располагање постојат голем број одлични учебници и монографии за тенките филмови. Во ова поглавје, накратко ќе се запознаеме со фундаментите и ќе ги разгледаме типичните експериментални пристапи на разните добро воспоставени техники за таложее филмови. Методите за раст на филмови главно може да се поделат во две групи: таложее од гасна фаза и раст од течна фаза. Првите вклучуваат: испарување, епитаксијален раст од молекуларен сноп (molecular beam epitaxy - МВЕ), распрснување, хемиско таложее од гасна фаза (CVD) и таложее на атомски слој (ALD). Примери за втора група се електрохемиско таложее, хемиско таложее од раствор (CSD), Лангмјур-Блоџет филмови (Langmuir-Blodgett films) и самоподредени монослоеве (SAMs).

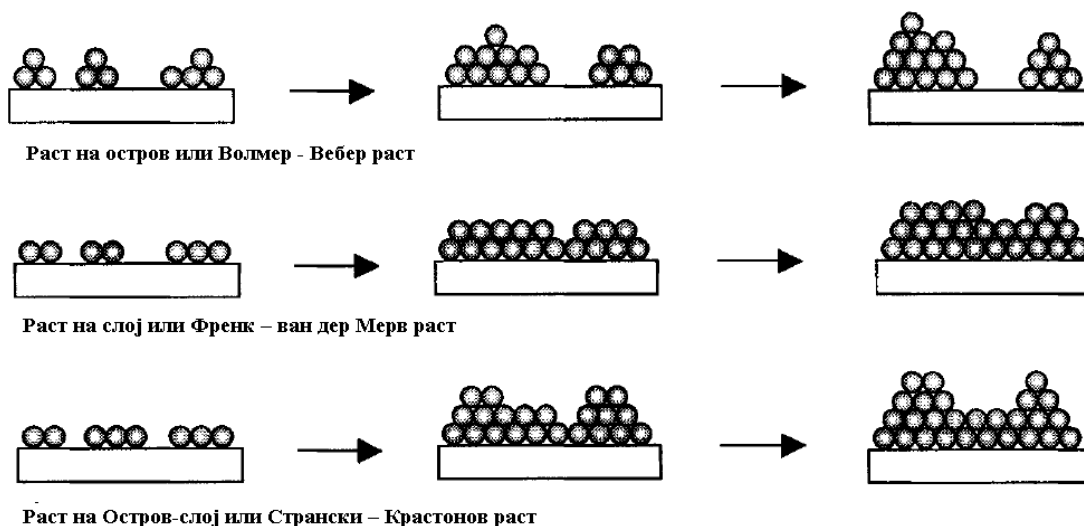
Таложето на филмовите претежно вклучува хетерогени процеси кои опфаќаат хетерогени хемиски реакции, испарување, адсорпција и десорпција на растечките површини, хетерогена нуклеација и површински раст. Освен тоа, најголемиот број процеси на таложее на филм и процесите на карактеризација се изведуваат под вакуум. Поради тоа, во ова поглавје, пред детално да ги продискутираме разните методи за таложее и раст на филмови, кратка дискусија ќе биде посветена на фундаментите на хетерогената нуклеација проследена со општо запознавање со науката

и технологијата која се занимава со вакуумот. Другите аспекти на хетерогените процеси и значајните прашања поврзани со вакуумот ќе бидат вметнати во разните методи на таложење каде што е релевантен предметот.

## 4.2. Фундаментален раст на филмот

Растот на тенок филм, како сите фазни трансформации, ги вклучува процесите на нуклеација и раст врз супстратот или растечките површини. Процесот на нуклеација игра многу важна улога при одредувањето на кристалноста и микроструктурата на резултантните филмови. При таложењето на тенки филмови со дебелина во нанометарско подрачје, уште поважен е иницијалниот процес на нуклеација. Нуклеацијата кај формирањето на филмот претставува хетерогена нуклеација, а нејзината енергетска бариера и критичната големина (радиус) на нуклеусот беа накратко дискутирани во поглавје 2. Сепак, дискусијата беше лимитирана на наједноставната ситуација. Големината и обликот на почетните нуклеуси се претпоставува дека се единствено зависни од промената на големината на Гибсовата слободна енергија, поради презаситувањето, и комбинираниот ефект од површинската енергија и енергијата на меѓуфазната граница кои се раководат според Јунговото равенство. Други интеракции помеѓу филмот или нуклеусите и супстратот не се земени предвид. Во пракса, интеракцијата помеѓу филмот и супстратот игра многу важна улога при одредувањето на иницијалната нуклеација и растот на филмот. Многу експериментални набљудувања откриле дека постојат три основни начини на нуклеација:

- 1) Раст на остров или Волмер – Вебер раст;
- 2) Раст на слој или Френк – ван дер Мерв (van der Merwe) раст и
- 3) Раст на Остров-слој или Странски – Крастонов раст.



Слика 4.1 Шематски приказ на трите основни начини на иницијална нуклеација кај раст на филм. Растот на остров се јавува во случај кога специите кои растат се многу посилено меѓусебно поврзани отколку со супстратот.

Слика 4.1 ги прикажува трите основни начини на иницијална нуклеација кај растот на филм. Растот на остров се појавува кога специите кои растат се многу посилно поврзани меѓусебно отколку со супстратот. Многу метални системи врз изолатори супстрати, алкални халиди, графит и супстрати од микашист го покажуваат овој тип на нуклеација за време на иницијалното таложење на филмот. Последователниот раст резултира во формирање острови кои се соединуваат, при што доаѓа до формирање на целосен филм. Растот на слој е спротивен од растот на остров, каде што специите кои растат се посилно поврзани со супстратот отколку меѓусебно. Прво се формира целосен монослој, пред да дојде до појава на таложење на втор слој. Најважен пример за овој начин на раст на слој е епитаксијалниот раст на монокристални филмови. Растот остров-слој претставува комбинација помеѓу растот на слој и растот на остров. Ваквиот начин на раст обично вклучува напрегање, кое е развиено за време на формирањето на нуклеусите или филмовите.

Во поглавје 2, зборувавме за критичната големина (радиус) на нуклеусот,  $r^*$ , и соодветната енергетска бариера,  $\Delta G^*$ , кои беа прикажани со равенките (2.50) и (2.51), а се прикажани и подолу:

$$r^* = \left( \frac{2\pi\gamma_{vf}}{\Delta G_v} \right) \left( \frac{\sin^2\theta \cdot \cos\theta + 2\cos\theta - 2}{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta} \right) \quad (4.1)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{vf}}{3(\Delta G_v)^2} \left( \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (4.2)$$

За раст на остров, контактниот агол мора да биде поголем од нула, т.е.  $\theta > 0$ . Според Јунговото равенство, во тој случај ќе имаме:

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (4.3)$$

Доколку супстанцијата која се таложи воопшто не го кваси супстратот или  $\theta = 180^\circ$ , нуклеацијата ќе биде хомогена нуклеација. За раст на слој, супстанцијата која се таложи целосно ќе го кваси супстратот и контактниот агол ќе биде нула; соодветното Јунгово равенство ќе го добие следниов облик:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (4.4)$$

Најважниот раст на слој претставува таложењето на монокристални филмови по пат на хомоепитаксијален раст, во кој наталожениот филм поседува иста кристална структура и хемиски состав како оние на супстратот, или хетероепитаксијален раст, во кој филмот кој се таложи има многу слична кристална структура со онаа на супстратот. Хомоепитаксијалниот раст претставува едноставно доградување на супстратот, така што практично не постои меѓуфазна граница помеѓу супстратот и наталожениот филм и нема процес на нуклеација. Иако наталожената супстанција има хемиски состав кој се разликува од оној на супстратот, специите кои растат повеќе преферираат да се поврзат со супстратот отколку да се поврзат меѓусебно. Поради разликата во хемискиот состав,

константите на решетката на наталожената супстанција најверојатно ќе се разликуваат од оние на супстратот. Таквата разлика вообичаено води кон развивање напрегања во наталожената супстанција; напрегањето е една од вообичаените причини при кои доаѓа до раст на остров-слој.

Растот на остров-слој е малку покомплициран и вклучува *in situ* развиено напрегање. Првично таложето ќе продолжи по механизмот на раст на слој. Кога ќе дојде до еластична деформација на наталожената супстанција поради, на пример, непоклопување на решетките помеѓу супстанцијата која се таложува и супстратот, ќе дојде до развивање на енергија на деформација. Како што ќе се додаваат слоевите од супстанцијата која се таложува, ќе дојде до зголемување на напрегањето и до зголемување на енергијата на деформација. Таквата енергија на деформација е пропорционална на волуменот на наталожената супстанција, претпоставувајќи дека не постои пластично отпуштање (релаксација). Поради тоа, промената на големината на Гибсовата слободна енергија треба да ја вклучи и енергијата на деформација и равенката (4.2) ќе биде соодветно модифицирана:

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{vf}}{3(\Delta G_v + \omega)^2} \right) \left( \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (4.5)$$

каде  $\omega$  е енергијата на деформација по единица волумен која е создадена со напрегањата во супстанцијата која се таложува. Бидејќи предзнакот на  $\Delta G_v$  е негативен, а  $\omega$  е со позитивен предзнак, вкупната енергетска бариера која треба да се надмине за да започне нуклеацијата ќе се зголеми. Во случај кога напрегањето ќе ја надмине критичната точка и нема да може да се ослободи, енергијата на деформација по единица површина на наталожената супстанција ќе биде голема во однос на  $\gamma_{vf}$ , што ќе овозможи формирање нуклеуси над првичниот слој на наталожената супстанција. Во овој случај, површинската енергија на супстратот ќе биде поголема од збирот на површинската енергија на наталожената супстанција и енергијата на меѓуфазната граница помеѓу супстратот и супстанцијата која се таложува:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (4.6)$$

Треба да се напомене дека постојат и други случаи кога големината на вкупната Гибсова слободна енергија може да се промени. На пример, почетното таложение или нуклеацијата врз супстратите со пукнатини и завојни дислокации ќе резултира во ослободување на напрегањето на кристалната решетка и, поради тоа, ќе дојде до зголемување на промената на вкупната Гибсова слободна енергија. Како резултат на тоа, енергетската бариера за иницијалната нуклеација ќе биде намалена и критичната големина (радиус) на нуклеусите ќе биде помала. Промената на супстратот и примесите ќе влијаат на  $\Delta G^*$ , поради промената на површинските, електростатските и хемиските енергии на сличен начин.

Треба да се напомене дека гореспоменатите модели и механизми на нуклеација се применливи за формирање монокристални, поликристални и аморфни депозити, како

и неоргански, органски и хибридни депозити. Дали супстанцијата кога се таложи претставува монокристал, поликристал или, пак, има аморфна структура, зависи од условите на раст и од супстратот. Температурата на таложење и брзината на удар на специите кои растат претставуваат два најважни фактора и тие се накратко резимирани подолу:

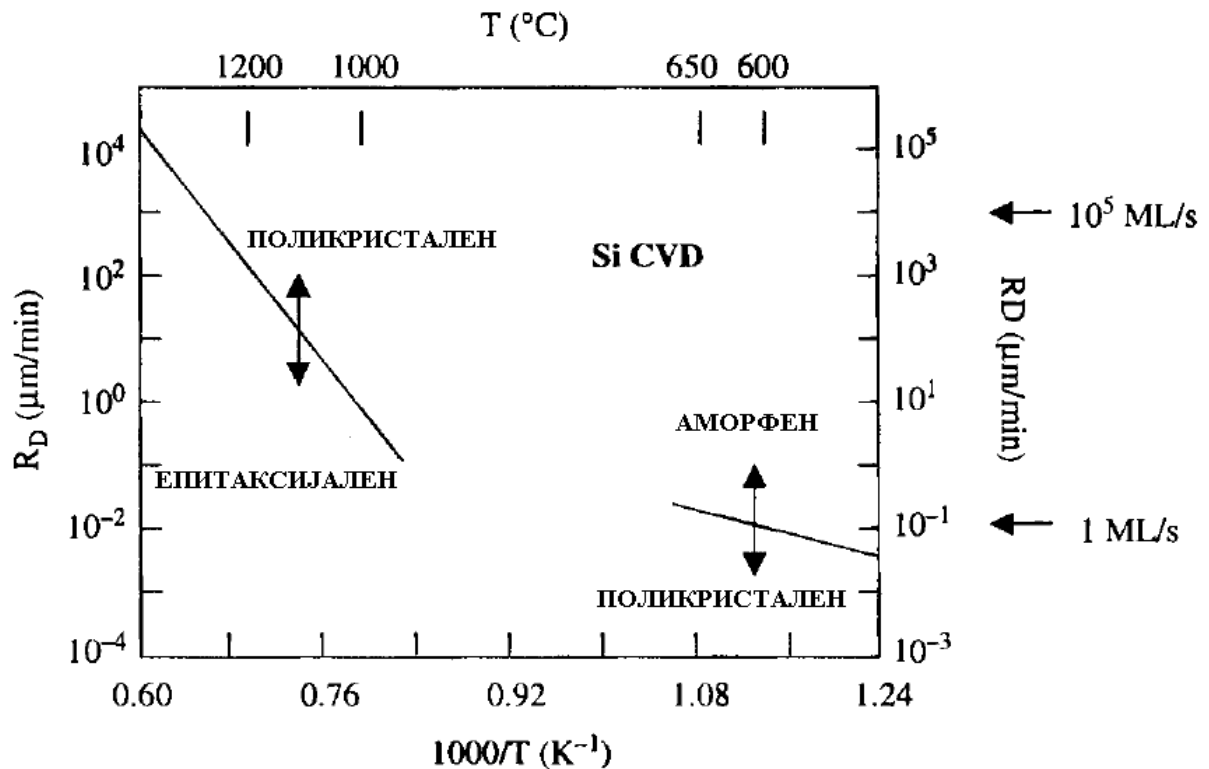
- (1) Растот на монокристални филмови е најтежок и бара: 1) монокристален супстрат кој треба да поседува кристална решетка која ќе биде многу слична со онаа на депозитот, 2) чиста супстратна површина за да се избегне можната секундарна нуклеација, 3) висока температура на раст за да се обезбеди доволно голема подвижност на растечките специи и 4) мала брзина на удар раст на специите за да се обезбеди доволно време за површинска дифузија и инкорпорирање на растечките специи во кристалната структура и за структурна релаксација пред да пристигнат следните растечки специи.
- (2) Таложењето на аморфни филмови обично се јавува 1) кога е применета ниска температура, поради тоа што постои недоволна површинска подвижност на растечките специи и/или 2) кога надоаѓањето на растечките специи врз површината на која се одвива растот е многу големо, специите кои растат ќе немаат доволно време за да ги пронајдат местата со најниска енергија на кои се одвива растот.
- (3) Условите за раст на поликристални филмови спаѓаат помеѓу условите за раст на монокристал и таложењето на аморфен филм. Главно, температурата на таложење е умерена за да се обезбеди погодна површинска подвижност на специите кои растат и ударниот флуks на специите кои растат е умерено висок.

Слика 4.2, како пример, ни ги покажува условите за раст на монокристални, поликристални и аморфни филмови од силициум по пат на хемиско таложење од гасна фаза [1]. Горната дискусија е применлива за филмови кои се составени од еден елемент; меѓутоа, процесот на раст е сложен во присуство на примеси и адитиви, како и во случај на системи кои се составени од повеќекомпонентни материјали.

Епитаксијалното таложење претставува мошне посебен процес, кој се однесува на формирањето или растот на монокристал на врвот од монокристален супстрат или зрно. Епитаксијалниот раст понатаму може да биде поделен на хомоепитаксијален и хетероепитаксијален раст. Хомоепитаксијалниот раст претставува раст на филм врз супстратот, при што и двете супстанции се составени од ист материјал. Хомоепитаксијалниот раст вообичаено се користи за да се создадат филмови со подобар квалитет или да се внесат допанти (примеси) во формираните филмови. Хетероепитаксијалното таложење се однесува на случајот кога филмовите и супстратите се состојат од различни материјали. Една од очигледните разлики помеѓу хомоепитаксијалните и хетероепитаксијалните филмови е поклопувањето на кристалните решетки помеѓу филмовите и супстратите. Не постои неусогласување помеѓу филмовите и супстратите кај епитаксијалниот раст. Од друга страна, ќе постои неусогласување во кристалните решетки на филмовите и супстратите во случај на

хетероепитаксијален раст. Неусогласувањето на решетката, исто така, се нарекува и непклопување, кое е дадено со равенката:

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f} \quad (4.7)$$



Слика 4.2 Услови за раст на монокристални, поликристални и аморфни филмови од силициум по пат на хемиско таложеење од гасна фаза [1].

каде  $a_s$  е константата на недеформираната решетка на супстратот и  $a_f$  е константата на недеформираната решетка на филмот. Доколку  $f > 0$ , филмот е деформиран со сила на издолжување, а доколку  $f < 0$ , филмот е деформиран со сила на притисок. Енергијата на деформација, која се развива во деформираните филмови, е дадена со формулата:

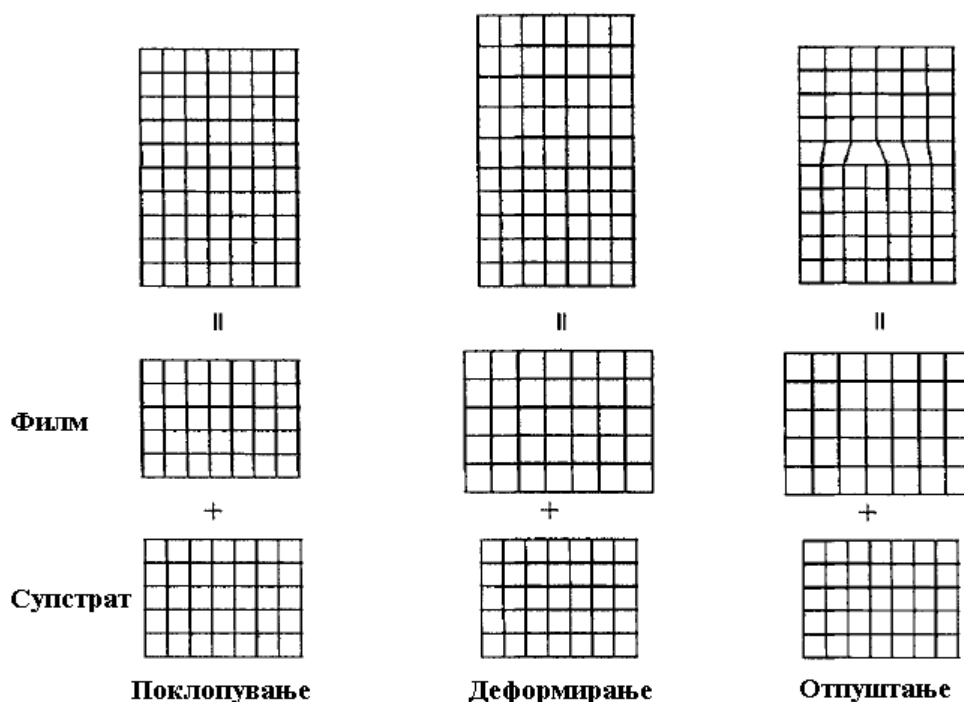
$$E_s = 2\mu_f \left( \frac{1+v}{1-v} \right) \varepsilon^2 h A \quad (4.8)$$

каде  $\mu_f$  е модулот на смолкнување на филмот,  $v$ , е Поасоновиот однос ( $< 1/2$  за најголем број на материјали),  $\varepsilon$ , рамнинската или латералната (страничната) деформација,  $h$ , е дебелината на филмот и  $A$ , која ја претставува плоштината. Забележано е дека енергијата на деформација се зголемува со зголемувањето на дебелината на филмот. Енергијата на деформација може да биде сместена при деформирање на филмот и супстратот во случај кога неусогласувањето е релативно мало, или да биде отпуштена (релаксирана) при формирањето дислокации во случај кога неусогласувањето е големо. Слика 4.3. шематски ги прикажува случаите на поклопување (усогласување) на решетките на хомоепитаксијален филм и супстрат, како и деформираните и отпуштените

хетероепитаксијални структури. Хомоепитаксијалниот и хетероепитаксијалниот раст на филмови се добро утврдени техники кои имаат широка примена, особено во индустријата која се занимава со производство на електроника.

### 4.3. Наука за вакуум

Најголемиот дел од процесите при кои се врши таложење на филмови и нивна преработка се изведуваат во вакуум. Освен тоа, скоро сите постапки за карактеризација на филмови се изведуваат под вакуум. Иако постои многу богата литература за вакуумот, се чини дека е неопходна кратка дискусија за релевантната тематика. Поконкретно, ќе се запознаеме со најчесто сретнуваните концепти при таложењето на тенки филмови и нивната карактеризацијата, како што се просечниот слободен пат и режимите на проток и нивната зависност од притисокот и температурата.



Слика 4.3 Шематски приказ на случаите на поклопување (усогласување) на решетките на хомоепитаксијален филм и супстрат, деформираните и отпуштениите хетероепитаксијални структури.

Во една гасна фаза, молекулите на гасот се константно во движење и тие се судираат и меѓусебно и со ѕидот на садот во кој се наоѓа гасот. Притисокот на гасот е резултат на преносот на импулс (количество движење) од молекулите на гасот кон ѕидовите, и претставува најчесто споменувана променлива на еден систем во вакуум технологијата. Просечното растојание што го минуваат молекулите помеѓу последователните судирања се нарекува просечен слободен пат и тој претставува важна особина на гасот која зависи од притисокот, а е прикажано со равенството:

$$\lambda_{mfp} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P} \quad (4.9)$$

каде  $\lambda_{mfp}$  е просечниот слободен пат во сантиметри и  $P$  е притисокот во паскали. Кога притисокот е под 0.133 Pa, гасните молекули во типични системи на таложее на филм и карактеризација практично ќе се судираат само со ѕидовите на вакуум комората, т.е. нема да постои колизија помеѓу гасните молекули.

Протокот на гас влијае врз таложеењето на филмот и претставува мера за зачестеноста (фреквентноста) со која гасните молекули удираат врз или се судираат со површината, и ова ни претставува најважен параметар. Тоа е така бидејќи за таложеењето на филмот само молекулите кои ќе удираат на површината, на која се одвива растот, ќе бидат во можност да придонесат за процесот на раст. Бројот на гасните молекули кои удираат на површината по единица време и површина е дефиниран како ударен гасен проток,  $\Phi$ :

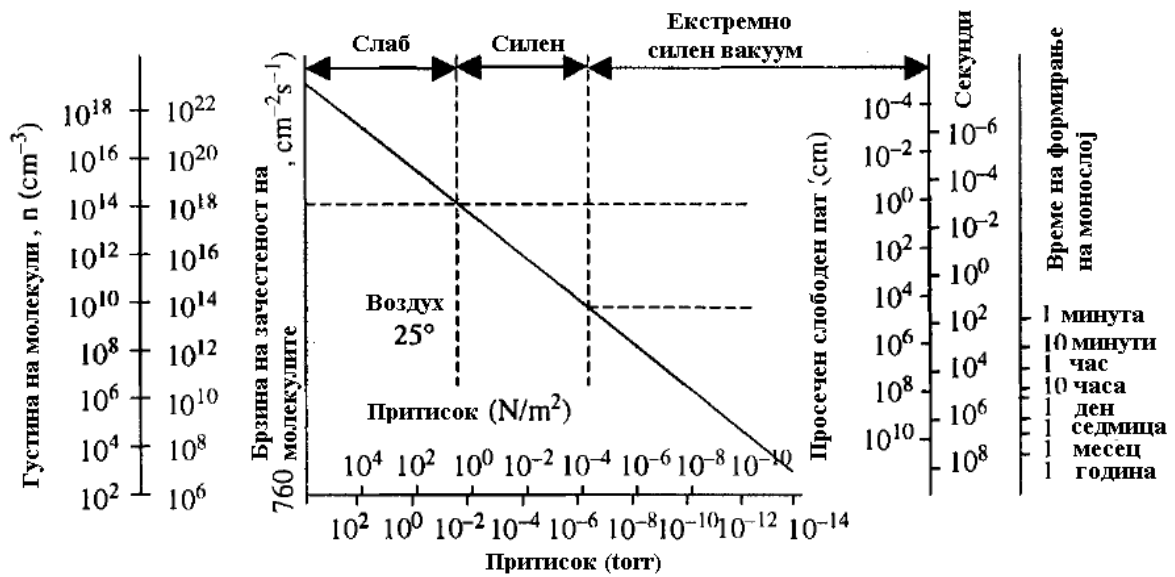
$$\Phi = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{P}{(MT)^2} \quad (4.10)$$

каде  $P$  е притисокот,  $M$  молекуларната маса и  $T$  е температурата.

Слика 4.4 ги сумира густината на молекулите, брзината на зачестеност, просечниот слободен пат и времето на формирање на монослој како функција од притисокот [2]. Како што ќе биде дискутирано понатаму во следните делови, ќе видиме дека за процесите на таложее на филмот, испарувањето бара вакуум помеѓу високи и екстремно високи режими, додека распрснувањето и хемиското таложее од гасна фаза при низок притисок се остваруваат при вакуум кој се протега на границата помеѓу среден и висок опсег. Од аналитичките инструменти, електронските микроскопи работат во висок вакуум, а опремата за површинска анализа бара најстрога чистота и може да работи само при услови во кои постои екстремно висок вакуум.

Треба да се каже дека протокот на гасот се разликува од постојаното движење и судирање на гасните молекули. Гасниот проток е дефиниран како нето (net) насочено движење на гасот во еден систем кое се јавува кога постои опаѓање на притисокот. Во зависност од геометријата на системот како и од притисокот, температурата и типот на гасот, гасниот проток може да биде поделен во три режими на проток: молекуларен проток, интермедиерен проток и вискозен проток. Слободен молекуларен проток се јавува при мали густини на гасот или висок вакуум, кога просечниот слободен пат помеѓу интермолекуларните колизии (судирања) е поголем од димензиите на системот и молекулите се судираат само со ѕидовите на системот.





Слика 4.4 Сумирање на густината на молекулите, брзина на зачестеност, просечниот слободен пат и времето на формирање монослој како функција од притисокот [2].

При висок притисок, интермолекуларните колизии ќе станат преодоминантни бидејќи просечниот слободен пат е намален и гасниот проток ќе припаѓа во вискозен режим на проток. Помеѓу слободниот молекуларен проток и вискозниот проток, постои преоден режим: интермедиерен проток. Горниот гасен проток може да биде дефиниран од големината на Кнудсеновиот број (Knudsen number),  $K_n$ , кој е даден со равенката:

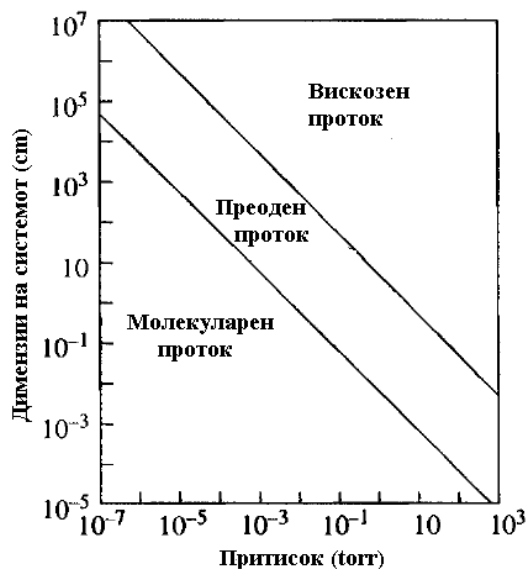
$$K_n = \frac{D}{\lambda_{mfp}} \quad (4.11)$$

каде  $D$  е карактеристичната димензија на системот, на пример, дијаметарот на цевката, а  $\lambda_{mfp}$  е просечниот слободен пат на гасот. Слика 4.5 ги прикажува режимите на гасниот проток во цевка како функција од димензиите на системот и притисокот, додека опсегот во кои се протегаат Кнудсеновите броеви кои соодветствуваат со режимите на гасниот проток се сумирани во табела 4.1.

Вискозниот проток е малку посложен и понатаму може да се подели на ламинарен проток, турбулентен проток и преоден проток (премин од ламинарен во турбулентен проток). При ниски брзини на проток на гасот, протокот ќе биде ламинарен каде што слоевити, паралелни проточни линии може да бидат визуелизирани, нема да постои брзина на движење на гасот во правец нормален на движењето на ламинарниот проток и мешањето во гасот ќе се одвива само по пат на дифузија. Кај овој проток, неговата брзина ќе биде нула на меѓуфазната граница гас-сид и градиентно ќе се зголемува со оддалечувањето од меѓуфазната граница гас-сид, достигнувајќи го својот максимум во центарот при протекувањето на гасот во внатрешноста на цевката. Однесувањето на протокот може да биде дефинирано со таканаречениот Рејнолдсов број,  $Re$ , кој е даден подолу за проток на гас во внатрешноста на една цевка:

$$Re = D \frac{v \cdot \rho}{\eta} \quad (4.12)$$

каде  $D$  е дијаметарот на цевката,  $v$ , е брзината,  $\rho$ , е густината, а  $\eta$ , е вискозноста на гасот. Ламинарниот проток соодветствува на мал  $Re < 2100$ . При голема брзина на гасот, протокот е турбулентен, каде што гасот константно е подложен на мешање, а  $Re > 4000$ . При  $2100 < Re < 4000$ , се јавува преминување од ламинарен кон турбулентен проток и се нарекува преоден проток. Секогаш постои ламинарен проток во близина на цврстата површина и кај турбулентниот и кај преодниот проток, бидејќи вискозното триење врши забавување на гасот на површината.



Слика 4.5 Режимите на гасниот проток во цевка како функција од димензиите на системот и притисокот, додека опсегот во кои се протегаат Кнудсеновите броеви кои соодветствуваат со режимите на гасниот проток се сумирани во табела 4.1.

Табела 4.1 Сумирање на подрачјата на гасниот проток.

Режим на гасен проток	Кнудсенов број	$D \cdot P$
Молекуларен проток	$K_n < 1$	$D \cdot P < 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{ torr}$
Интермедиерен проток	$1 < K_n < 110$	$5 \cdot 10^{-3} < D \cdot P < 5 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{ torr}$
Вискозен проток	$K_n > 110$	$D \cdot P > 5 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{ torr}$

$D$  е карактеристичната димензија на системот, а  $P$  е притисокот.

Дифузијата е еден од механизмите за пренос на маса кај гасовите, која, исто така, се јавува и кај течностите и кај цврстите тела. Дифузијата претставува движење на атомите или молекулите од подрачје со повисока кон подрачје со пониска концентрација, при што ја зголемува ентропијата на системот. Друг механизам е конвекцијата, која се јавува како одговор на гравитациските, центрифугалните, електричните и магнетните сили. Конвекцијата игра важна улога при таложето на филмови при висок притисок. На пример, потоплиот и помалку густ гас кој се наоѓа над жежок супстрат ќе оди нагоре, додека поладниот и погуст гас ќе ја замени создадената празнина. Често пати се наидува на таква ситуација кај ладните сидови на CVD реакторите.

#### **4.4. Физичко таложение од гасна фаза (PVD)**

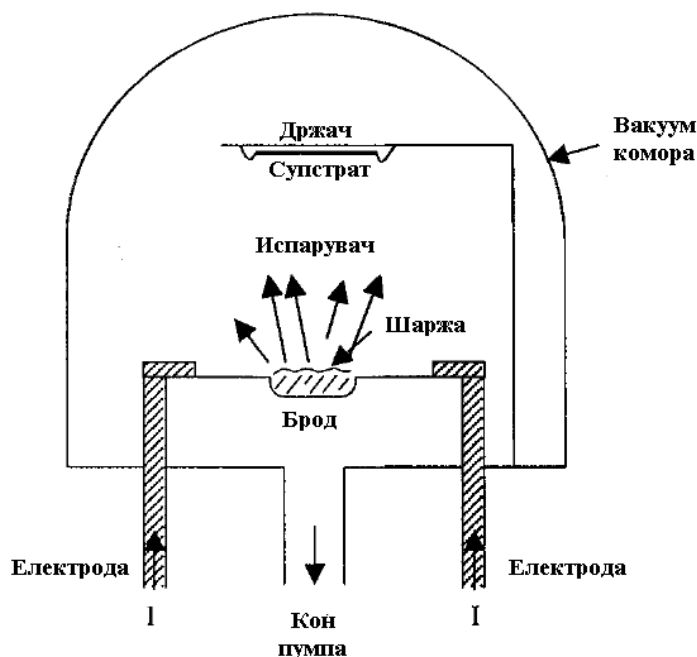
PVD претставува процес на пренос на растечките специи од извор или одреден предмет и нивно таложение врз даден супстрат со цел да се формира филм. Процесот се одвива атомарно и најчесто не вклучува хемиски реакции. Развиени се разни методи за отстранување на растечките специи од изворот или одредениот предмет. Дебелината на депозитите може да варира од ангстреми до милиметри. Главно, овие методи може да се поделат во две групи: испарување и распрснување. Кај испарувањето, растечките специи се отстранети по термички пат. Кај распрснувањето, атомите или молекулите се дислоцирани од цврстиот предмет по пат на удирање на јони од гасот врз цврстиот предмет. Секоја група може да се подели во поголем број методи, во зависност од карактеристичните техники кои се применети за да се активира изворот или таргетираните атоми или молекули, како и од применетите услови на таложение.

##### **4.4.1. Испарување**

Испарувањето е веројатно наједноставниот метод за таложение и се има покажано како особено корисен метод за таложение на филмови од хемиски елементи. Иако формирањето тенки филмови по пат на испарување е познато пред околу 150 години [3], тоа стекнува широк опсег на примена во последните 50 години откако се развиени вакуум техниките на индустриско ниво [4]. Типичниот систем за испарување шематски е прикажан на слика 4.6. Системот се состои од извор за испарување кој го претвора во гасна состојба посакуваниот материјал, а супстратот е сместен на соодветно растојание, при што страната на која треба да се изврши таложето врз супстратот е насочена кон изворот на испарливата супстанција. И изворот и супстратот се сместени во вакуум комора. Супстратот може да се загрева, електрично или да ротира за време на процесот на таложение. Потребниот напон на пареа на материјалот кој се користи како извор може едноставно да се создаде со загревање на изворот до покачени температури, а концентрацијата на растечките специи во гасната фаза лесно може да биде контролирана со менување на температурата на изворот и со менување на протокот на носечкиот гас. Рамнотежниот напон на пареа на еден елемент може да се одреди со равенката:

$$\ln P_e = -\frac{\Delta H_e}{R_g T} + C \quad (4.13)$$

каде  $\Delta H_e$  е моларната топлина на испарување,  $R_g$  е гасната константа,  $T$ , е температурата и,  $C$ , е константа. Меѓутоа, испарувањето на соединенијата е посложено, бидејќи соединенијата може да бидат подложени на хемиски реакции, како што се пиролиза, разложување и дисоцијација, па добиениот хемиски состав на гасната фаза често се разликува од хемискиот состав на изворот за време на испарувањето на покачени температури.



Слика 4.6. Типичен систем за испарување кој се состои од извор за испарување кој го претвора посакуваниот материјал во гасна состојба, а супстратот е сместен на соодветно растојание при што страната на која треба да се изврши таложението врз супстратот е насочена кон изворот на испарливата супстанција. И изворот и супстратот се сместени во вакуум комора.

Брзината на испарување зависи од материјалот за кој станува збор:

$$\Phi_e = \alpha_e N_A (P_e - P_h) / (2\pi m R_g T)^{1/2} \quad (4.14)$$

каде што  $\Phi_e$  е брзината на испарување,  $\alpha_e$ , е коефициентот на испарување кој се протега од 0 до 1,  $N_A$ , е Авогадровата константа,  $P_e$ , е притисокот на гасот,  $P_h$ , хидростатскиот притисок кој дејствува на изворот,  $m$ , е моларната маса,  $R_g$ , е гасната константа и,  $T$ , е температурата. Во случај кога се користи смеша од елементи или соединенија како извор за добивање сложен филм, хемискиот состав на гасната фаза најверојатно ќе се разликува од оној на изворот. Од помош може да биде приспособувањето на хемискиот состав или молскиот однос на конституентите во изворот. Сепак, хемискиот состав на изворот може да се менува во текот на процесот на испарувањето, бидејќи еден елемент може да испарува многу побрзо од друг и ќе резултира во осиромашување на изворот со

првиот елемент. Како резултат на тоа, хемискиот состав на гасната фаза ќе се смени. За повеќекомпонентен систем, хемискиот состав на филмот добиен со испарување веројатно ќе биде различен од оној на изворот и ќе се менува со промената на дебелината на филмот. Според тоа, главно е тешко да се изврши таложеење на комплексни филмови по пат на методот на испарување.

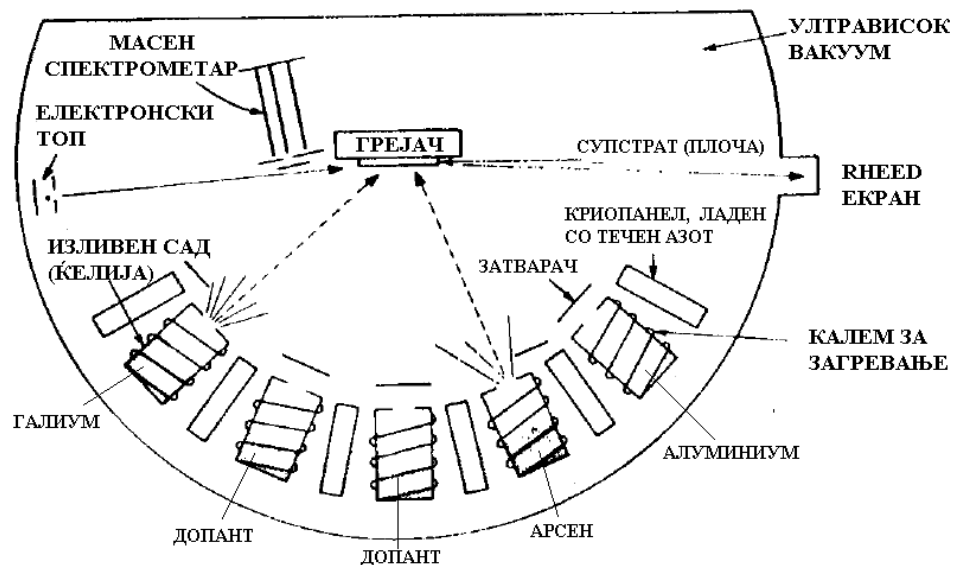
Таложеењето на тенки филмови со испарување се одвива при ниски притисоци; атомите и молекулите во гасната фаза не се судираат меѓусебно пред да пристигнат на површината на која се одвива растот, бидејќи просечниот слободен пат е многу голем во споредба со растојанието извор-супстрат. Преносот на атоми или молекули од изворот до површината на која се одвива растот е праволиниска вдолж видното поле, а со тоа слободното покривање е релативно слабо и тешко е да се добие униформен филм низ голема површина. Развиени се неколку посебни подредувања/механизми за да се надмине таквиот недостаток; тие вклучуваат (1) користење повеќе извори наместо единечен извор, (2) ротирање на супстратите, (3) вметнување на изворот и супстратот на површината на една сфера и (4) комбинација од сите претходно наведени подредувања.

Во прилог на испарувањето на изворот со помош на топлина која се јавува како резултат на електричниот отпор на материјалот, развиени се други техники кои имаат привлечено поголемо внимание и имаат стекнато повеќе популарност. На пример, ласерскиот сноп е искористен за да се изврши испарување на материјалот. Апсорпциските карактеристики на материјалот кој треба да испари ја одредуваат брановата должина на ласерот кој треба да се користи. Со цел да се добие голема моќност која е потребна во многу случаи, главно се применувани пулсирачки ласерски снопови. Таквиот процес на таложеење вообичаено се нарекува ласерска аблација. Ласерската аблација се има докажано како ефективна техника за таложеење комплексни филмови, во кои спаѓаат и комплексните метални оксиди, како што се високи  $T_c$  суперспроводнички филмови. Една од големите предности кои ги нуди ласерската аблација е контролирањето на составот на гасната фаза. Во принцип, составот на гасната фаза може да биде контролиран како оној во изворот. Како недостатоци на ласерската аблација се сложениот дизајн на системот, не секогаш е возможно да се најде посакуваната бранова должина за испарување и ниската ефикасност на енергетска претворба. Испарувањето со помош на електронски сноп е уште една техника, но е ограничена само за случај кога изворот е електроспроводлив. Предности на испарувањето со електронски сноп се широкиот опсег на контролирање на брзината на испарување кое се должи на големата густина на моќноста и ниското онечистување. Испарувањето со електричен лак е уште еден метод кој вообичаено се користи за испарување на спроводлив извор.

#### **4.4.2. Епитаксијален раст од молекуларен сноп (МВЕ)**

МВЕ (Molecular beam epitaxy) може да се разгледува како специјален случај на испарување за да се оствари раст на монокристален филм, со строго контролирано испарување на разни извори во ултрависок вакуум од типично  $\sim 1.33 \times 10^{-8}$  Pa [5-7]. Покрај ултрависокиот вакуум систем, МВЕ најчесто поседува можност за структурна и

хемиска карактеризација во реално време, вклучувајќи отсликување на високоенергетска електронска дифракција (RHEED), рендгенска фотоелектрична спектроскопија (XPS), спектроскопија со Оже електрони (Auger electron spectroscopy) (AES). Исто така, може да се приклучат и други аналитички инструменти на комората за таложеење или на посебна аналитичка комора, од каде добиените филмови може да бидат трансферирани до и од комората во која се одвива растот без притоа да бидат изложени на околината. Ултрависокиот вакуум и разната опрема за структурна и хемиска карактеризација се одговорни за фактот дека типичниот МВЕ реактор лесно може да чини повеќе од еден милион долари (\$1M).



Слика 4.7 Шематски приказ на повеќе изворни ќелии кои се радијално подредени во однос на супстратот.

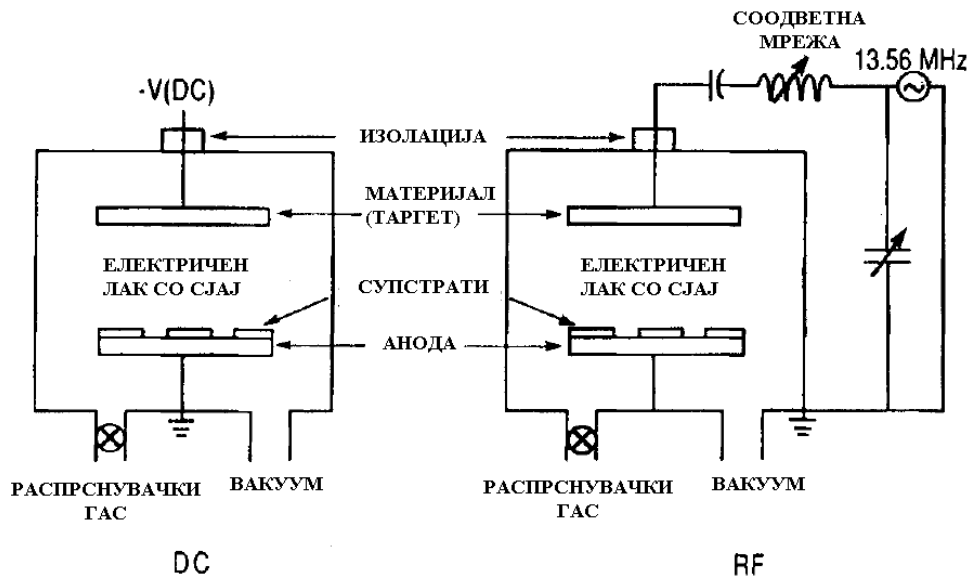
Кај МВЕ, испарените атоми или молекули од еден или повеќе извори не стапуваат во меѓусебна интеракција во гасната фаза при таквиот низок притисок. Иако се користени некои гасни извори при МВЕ, најчесто молекуларните снопови се создаваат со загревање на цврсти материјали кои се наоѓаат во ќелиите, во кои се поставува изворот, кои се нарекуваат изливни ќелии или Кнудсенови ќелии. Повеќе изворни ќелии се подредуваат радијално во однос на супстратите, како што е прикажано на слика 4.7. Загревањето до посакуваната температура на материјалите кои служат како извор најчесто се постигнува со загревање на материјалот како резултат на неговиот електричен отпор. Просечниот слободен пат на атомите или молекулите (~100m) далеку го надминува растојанието помеѓу изворот и супстратот (типично ~30cm) во внатрешноста на комората за таложеење. Атомите или молекулите удираат на монокристалниот супстрат што резултира во формирање на посакуваниот епитаксијален филм. Екстремно чистата околина, бавната брзина на раст и независната контрола на испарувањето на индивидуалните извори овозможува прецизно создавање на наноструктури и наноматеријали на моноатомски слој. Средината со ултрависок вакуум обезбедува да не постојат нечистотии или онечистување, па поради тоа лесно може да

се добијат филмови со голем степен на чистота. Индивидуалната контрола на испарувањето на изворите овозможува прецизно контролирање на хемискиот состав на супстанцијата која се таложува, во кое било време од процесот. Бавната брзина на раст обезбедува доволна површинска дифузија и релаксација со што формирањето на какви било кристални дефекти се доведува на минимум. Главните атрибути на МВЕ се:

- (1) Ниска температура на раст (на пример, 550 °C за GaAs) која ја ограничува дифузијата и ги одржува хиперненадејните меѓуфазни граници, кои се многу важни при формирањето дводимензионални наноструктури или повеќеслојни структури, како што се квантните сидови.
- (2) Бавната брзина на раст која обезбедува добро контролиран дводимензионален раст при типична брзина на раст од 1  $\mu\text{m/h}$ . Можно е да се добие мошне глатка површина и меѓуфазна граница со контролирање на растот на ниво на моноатомски слој.
- (3) Едноставниот механизам на раст во споредба со другите техники за раст на филм обезбедува подобро разбирање поради можноста индивидуално да се контролира испарувањето на изворите.
- (4) Можноста за различни *in situ* анализи обезбедува непроценливи информации за разбирање и подобрување на процесот.

#### 4.4.3. Распрснување (Sputtering)

Распрснувањето претставува искористување на енергетски јони за да се исфрлат атоми или молекули од материјалот кој има улога на една електрода и потоа да ги наталожува исфрлените специии на супстратот, кој претставува друга електрода. Иако се развиени разни техники за распрснување, фундаментите на процесот на распрснување се повеќе или помалку исти. Слика 4.8. [8] шематски ги прикажува принципите на системите на распрснување со DC (еднонасочна струја, англ. „direct current“) и распрснување со RF (радиофреквенција, англ. „radio frequency“). Да го земеме како пример електричниот лак кој се создава со примена на еднонасочна струја за да го илустрираме процесот. Материјалот и супстратот служат како електроди и тие се сместени еден наспроти друг во типичната комора за распрснување. За да се иницира и за да се одржува електричниот лак, како медиум во системот се внесува инертен гас, најчесто аргон кој има притисок од неколку до 13.32 Pa. Кога ќе се создаде електрично поле од неколку киловолти на сантиметар или ќе се пушти напон на еднонасочна струја на електродите, доаѓа до создавање и одржување на електричен лак помеѓу електродите.



Слика 4.8 Шематски приказ на принципите на системите на распрснување со еднонасочна струја(DC) и распрснување со радиофреквенција(RF) [91].

Слободните електрони ќе бидат забрзани од електричното поле и ќе добијат доволно енергија за да ги јонизираат атомите на аргонот. Густината на гасот или притисокот не смее да биде премногу низок, бидејќи во тој случај електроните едноставно ќе се судираат со анодата без притоа да дојде до колизија со гасната фаза, со атомите на аргонот. Меѓутоа, доколку густината на гасот или притисокот е премногу висок, електроните нема да го добијат доволното количество енергија за да создадат јонизација при судир со атомите на гасот. Создадените позитивни јони,  $Ar^+$ , во електричниот лак ќе се судираат со катодата (материјалот кој има улога на извор на атоми) и како резултат на тоа ќе дојде до исфрлување неутрални атоми по пат на пренос на количеството движење. Овие атоми ќе поминуваат низ електричниот лак и ќе се таложат на спротивната електрода (супстратот со растечкиот филм). Покрај растечките специи, т.е. неутралните атоми, останатите негативно наелектризирани специи под електричното поле, исто така, ќе ја бомбардираат и ќе стапат во интеракција со површината на супстратот или растечкиот филм.

За таложее на филмови кои се електрични изолатори, се применува електрично поле создено од наизменична струја за да се генерира плазма помеѓу две електроди. Типичните RF фреквенции користат опсег од 5 до 30 MHz. Сепак, 13,56 MHz е фреквенцијата која е одредена да се користи при работењето со плазма, од страна на Федералните комуникации (FCC) и таа е општо прифатена вредност. Клучниот елемент на RF распрснувањето е тоа што материјалот кој има улога на мета се самополаризира до негативен потенцијал и се однесува како DC таргет. Таквото самонегативизирано поларизирање на таргетираната електрода е последица на фактот дека електроните се значително поподвижни од јоните и имаат помала тешкотија при следењето на периодичната промена на електричното поле. За да се спречи истовременото распрснување на растечкиот филм или супстратот, материјалот кој се распрснува мора



да биде изолатор и капацитативно поврзан со RF генераторот. Овој кондензатор ќе има ниска RF импеданса и овозможува поларизирање на електродите.

Исто така, треба да се напомене дека типовите на плазма кои се сретнуваат во техниките и системите на преработка на тенки филмови вообичаено се формирани по пат на парцијално јонизирање на гасот при притисок кој е многу понизок од атмосферскиот притисок. Во најголем број случаи, овие плазми се многу слабо јонизирани, со јонизирачка фракција од  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$ . Иако горнава дискусија е фокусирана на таложето филмови со распрснување, плазмата или електричниот лак (glow discharge) претставуваат широко применувани техники во процесите за добивање филм, како што е гравирањето (нагризувањето) со плазма [9]. Други примери се хемиското таложее од гасна фаза потпомогнато со плазма (PECVD), јонско нанесување (таложее потпомогнато со јони) и гравирање со реактивни јони (reactive ion etching - RIE). Процесите базирани на плазма за добивање филмови се разликуваат од останатите техники за таложее на филмови како што е испарувањето, бидејќи процесите во кои се врши обработка со плазма не се термички и не може да се објаснат со термодинамичката рамнотежа.

Распрснувањето на меша од елементи или соединенија нема да резултира во промена на хемискиот состав на предметот кој е таргетиран и оттука хемискиот состав на гасната фаза ќе биде ист како и оној на таргетираната електрода и ќе остане ист за време на таложее. Направени се многу модификации за да се стимулира и да се подобри процесот на таложее и како резултат на тоа се воспоставени хибридни и модифицирани PVD процеси. На пример, воведено е магнетно поле во процесите на распрснување за да се зголеми времето на задржување на растечките специи во гасната фаза; таквото распрснување се нарекува распрснување со магнетрон. Исто така, се воведени реактивни гасови во комората за таложее за да се формираат филмови од соединенија и овој процес се нарекува реактивно распрснување.

#### **4.4.4. Споредба на процесите на добивање филмови со испарување и со распрснување**

Подолу накратко се сумирани неколку главни разлики помеѓу процесите за добивање филмови со испарување и со распрснување:

- (1) Притисокот при кој се одвива таложее забележително се разликува. При процесот со испарување се користат ниски притисоци кои обично се протегаат во опсег од 0.133 Pa до  $1.33 \times 10^{-8}$  Pa, додека процесот со распрснување бара релативно висок притисок обично од  $\sim 13.33$  kPa. Атомите и молекулите во комората за испарување не се судираат меѓусебно, додека атомите и молекулите во процесот на распрснување меѓусебно се судираат пред да пристигнат на површината на која се одвива растот.
- (2) Процесот на испарување може да се објасни со рамнотежната термодинамика, додека процесот на распрснување не може.

- (3) Површината на која се одвива растот не е активирана за време на процесот на добивање филм со испарување, додека површината на која се одвива растот со процесот на распрснување константно е подложена на бомбардирање со електрони и таа е мошне/високоенергична.
- (4) Сепарирањето на повеќекомпонентни системи претставува сериозен предизвик во процесот на испарување, додека составот на материјалот кој е цел и филмот може да бидат исти.

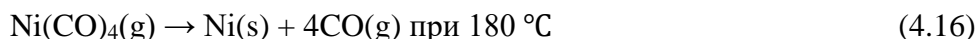
## 4.5. Хемиско таложее од гасна фаза (CVD)

Хемиското таложее од гасна фаза (CVD) претставува процес на хемиско реагирање на испарливи соединенија од материјалот кој треба да се наталожи, со други гасови, за да се создаде неиспарлива цврста супстанција која ќе се наталожи атомарно на соодветно поставен супстрат. CVD процесот е мошне опширно проучен и многу добро документиран [10-12], во голема мера поради тесната поврзаност со микроелектрониката што е составена од материјали во цврста состојба.

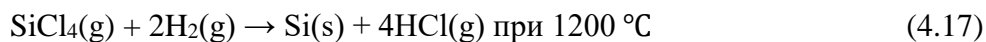
### 4.5.1. Вообичаени хемиски реакции

Благодарение на многустраната природа на CVD, хемизмот е многу богат, па во овој процес се вклучени разни типови на хемиски реакции. Реакциите во гасна фаза (хомогени) и површинските (хетерогени) реакции се комплексно измешани. Реакциите во гасна фаза стануваат прогресивно значајни со зголемувањето на температурата и парцијалниот притисок на реактантите. Како резултат на преголемата концентрација на реактантите реакциите во гасна фаза ќе бидат доминантни, што ќе води кон хомогена нуклеација. За таложее на филмови со добар квалитет, хомогената нуклеација треба да се избегне. Широкиот спектар на хемиски реакции може да биде групиран во: пиролиза, редукција, оксидација, формирање соединенија, диспропорционација и реверзибилен трансфер, во зависност од користените прекурсори и применетите услови при кои се одвива таложеењето. Примери за горните хемиски реакции се дадени подолу:

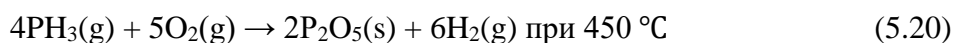
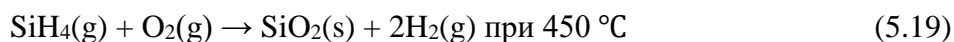
(А) Пиролиза или термичко разложување



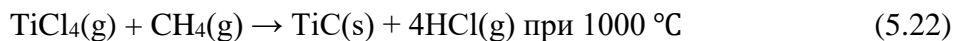
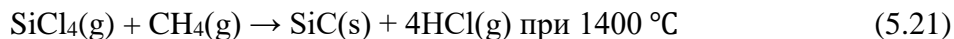
(Б) Редукција



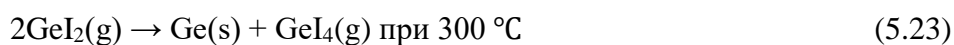
(В) Оксидација



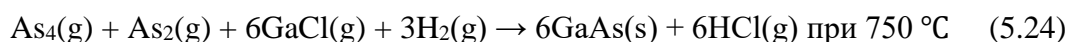
(Г) Формирање соединенија



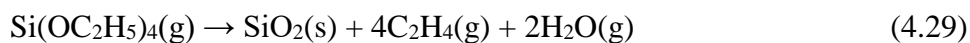
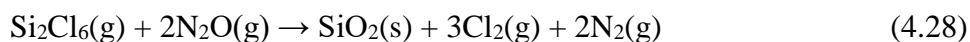
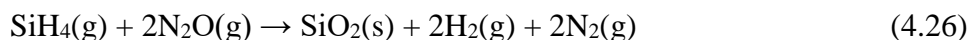
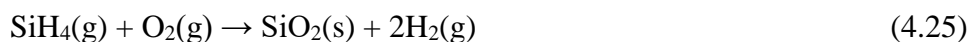
(Д) Диспропорционација



(Ѓ) Реверзибилен трансфер



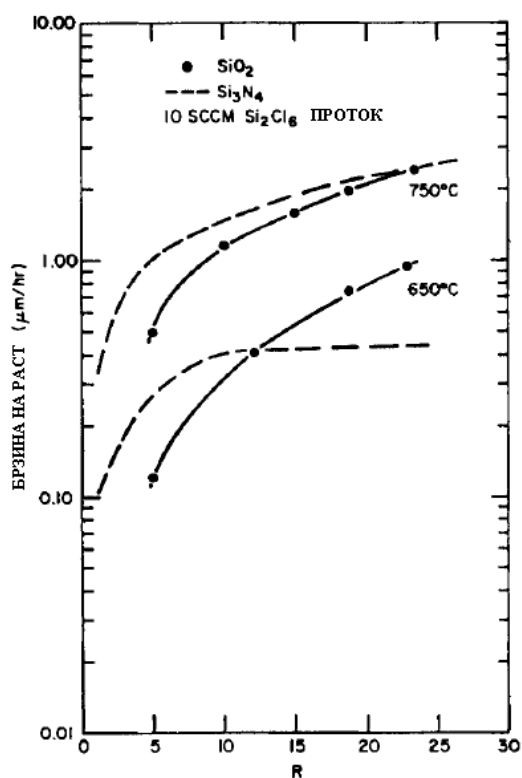
Многостраната хемиска природа на CVD процесот дополнително е демонстрирана со фактот дека за таложее на даден филм, многу различни реактанти или прекурсори може да се искористат и може да се применат различни хемиски реакции. На пример, филм од силициум диоксид може да се добие по пат на било која од следниве хемиски реакции со користење на разни реактанти [13,14]:



Од истите прекурсори и реактанти може да се исталожат различни филмови при варирање на односот на реактантите и условите на таложее. На пример, филм од силициум диоксид и филм од силициум нитрид може да се исталожат од смеша на  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . На слика 4.9 се прикажани брзините на таложее на силициум диоксид и силициум нитрид како функција од односот на реактантите и условите при кои се одвива таложеењето.

## 4.5.2. Хемиска кинетика

Иако CVD претставува нерамнотежен процес кој е контролиран од хемиската кинетика и феномените на пренос, рамнотежните анализи сè уште се корисни за да се разбере CVD процесот. Хемиската реакција и фазната рамнотежа ја детерминираат можноста на одреден процес и достигнувањето на финалната состојба. За даден систем, често се вклучени повеќетапни комплексни реакции. Основните реакциски патеки и основната кинетика се проучени само за неколку добро одредени индустриски важни системи. Ние ќе ја земеме редукцијата на хлоросилан со водород како еден пример за да ја прикажеме комплексноста на реакциските патеки и кинетики кои се вклучени во еден таков навидум едноставен систем и процес на таложење. Во овој Si–Cl–H систем егзистираат најмалку осум гасни специии:  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_3\text{H}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SiClH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2$ . Овие осум гасни специии се во рамнотежа под условите за таложење кои се регулирани од шест равенки на хемиска рамнотежа. Со користење на достапните термодинамички податоци, одреден е составот на гасната фаза како функција од температурата во реакторот за моларен однос од  $\text{Cl}/\text{H} = 0,01$  и вкупен притисок од 1 atm и е прикажан на слика 4.10 [15].

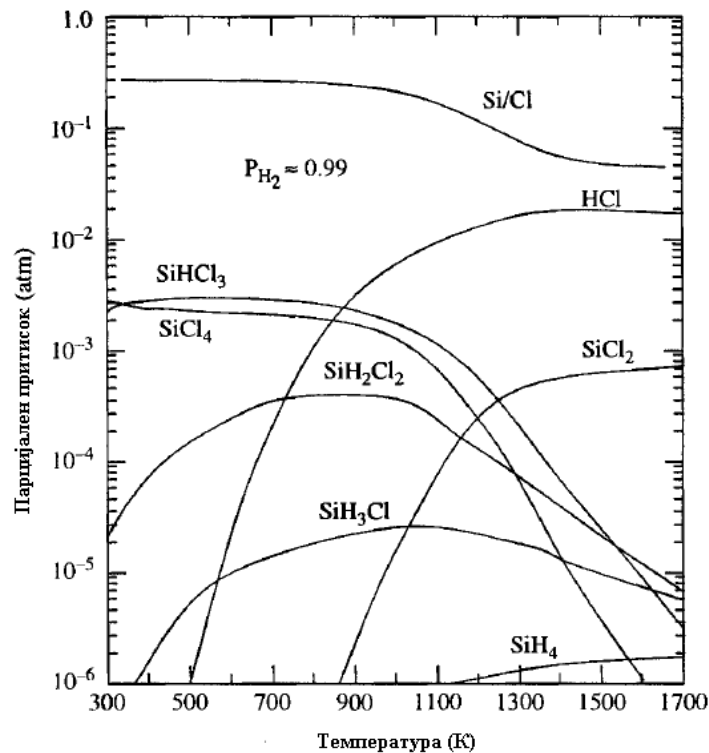


Слика 4.9 Брзини на таложење на силициум диоксид и силициум нитрид како функција од односот на реактантите и условите при кои се одвива таложењето [R.C. Taylor and B.A. Scott, *J Electrochem. SOC.* 136, 2382 (1 989)].

## 4.5.3. Феномен на пренос

Феноменот на пренос игра клучна улога во CVD со регулирањето на пристапот на прекурсорите, од кои се добива филм, до супстратот и со влијанието на степенот на

посакуваните и несаканите реакции во гасна фаза кои се одвиваат пред да дојде до процесот на таложее. Сложената геометрија на реакторот и карактеристичниот голем температурен градиент на CVD коморите овозможува широк спектар на протоци кои влијаат на дебелината на филмот, униформното компонирање и степенот на нечистотии [10].



Слика 4.10 Состав на гасната фаза како функција од температурата во реакторот за моларен однос од Cl/H = 0,01 и вкупен притисок од 1 atm, пресметано со користење на достапните термодинамички податоци [E. Sirtl, L.P. Hunt, and D.H. Sawyer, *J Electrochem. SOC.* **121**, 919 (1974)].

Кај реакторите за CVD кои работат на низок притисок, каде што просечниот слободен пат на гасните молекули е 10 пати поголем од карактеристичната должина на реакторот, не постои колизија помеѓу гасните молекули и поради тоа транспортот на гасот е во режим на слободен молекуларен проток. За најголемиот број на CVD системи, карактеристичниот притисок е еднаков или поголем од 0,01 atm, а просечните слободни патишта се далеку поголеми од карактеристичните димензии на системот. Покрај тоа, брзините на гасот се мали во повеќето CVD реактори, обично од десетици cm/сек, Рејнолдсовиот број вообичаено е помал од 100 и протокот е ламинарен. Како резултат на тоа, за време на процесот на таложее се развива стагнантен граничен слој со дебелина,  $\delta$ , во непосредна близина на растечката површина. Во овој граничен слој, составот на растечките специ се намалува од вкупната концентрација,  $P_i$ , до површинската концентрација над растечкиот филм,  $P_{io}$ , и растечките специ дифундираат низ граничниот слој пред да се наталожат врз растечката површина, како што беше дискутирано во поглавје 2 и како што е прикажано на слика 2.6.

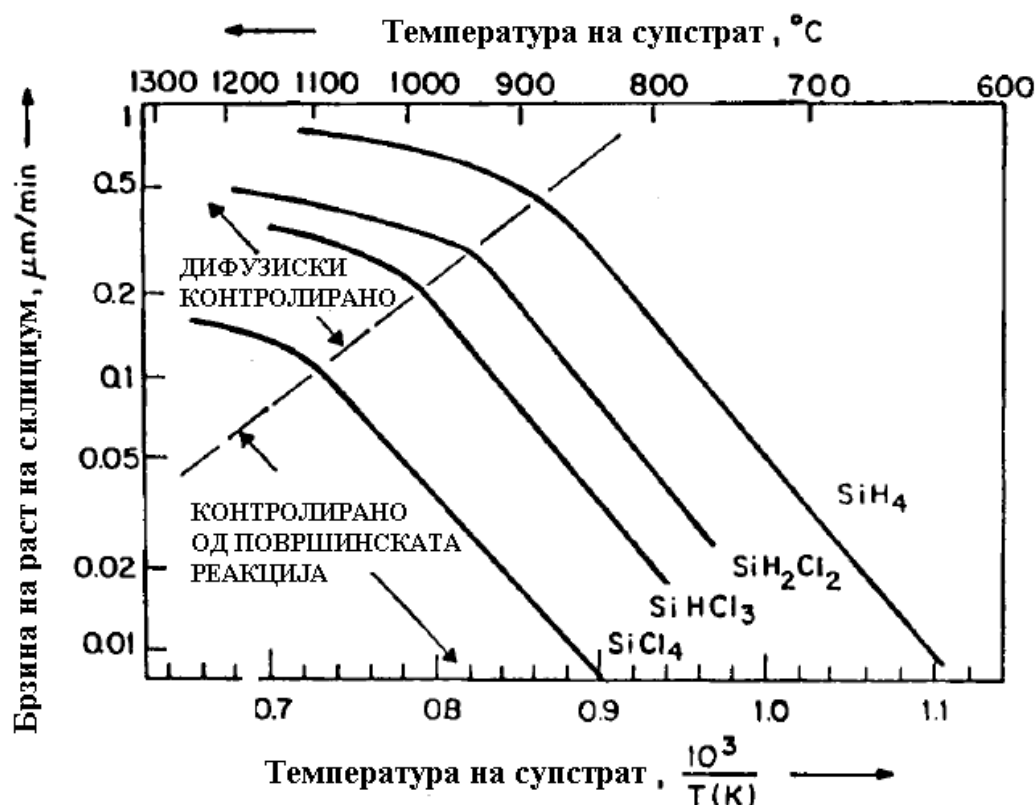
Кога е применет законот за идеален гас поради тоа што составот на гасот во типичните CVD системи е прилично/разумно разблажен, дифузискиот флуks на гасот или на растечките специи низ граничниот слој е даден со равенството:

$$J_i = \frac{D(P_i - P_{i0})}{\delta} RT \quad (4.30)$$

Каде  $D$  е коефициентот на дифузија (diffusivity) и зависи од притисокот и температурата:

$$D = D_0 \left(\frac{P_0}{P}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad (4.31)$$

каде  $n$  е експериментално добиено дека изнесува приближно 1.8. Параметарот  $D_0$  претставува вредност на  $D$  која е измерена при стандардна температура  $T_0$  (273 K) и притисок  $P_0$  (1 atm), а зависи од составот на гасот за кој станува збор. Слика 4.11 ја прикажува брзината на таложеење на силициум од четири различни прекурсори од гас како функција од температурата [16]. Оваа слика, исто така, покажува дека таложеењето на силициумовите филмови станува дифузиски контролирано при високи температури на супстратот, а површинската реакција е лимитирачки процес при релативно ниски температури на супстратот.



Слика 4.11 Брзина на таложеење на силициум од четири различни гасни прекурсори како функција од температурата [16].

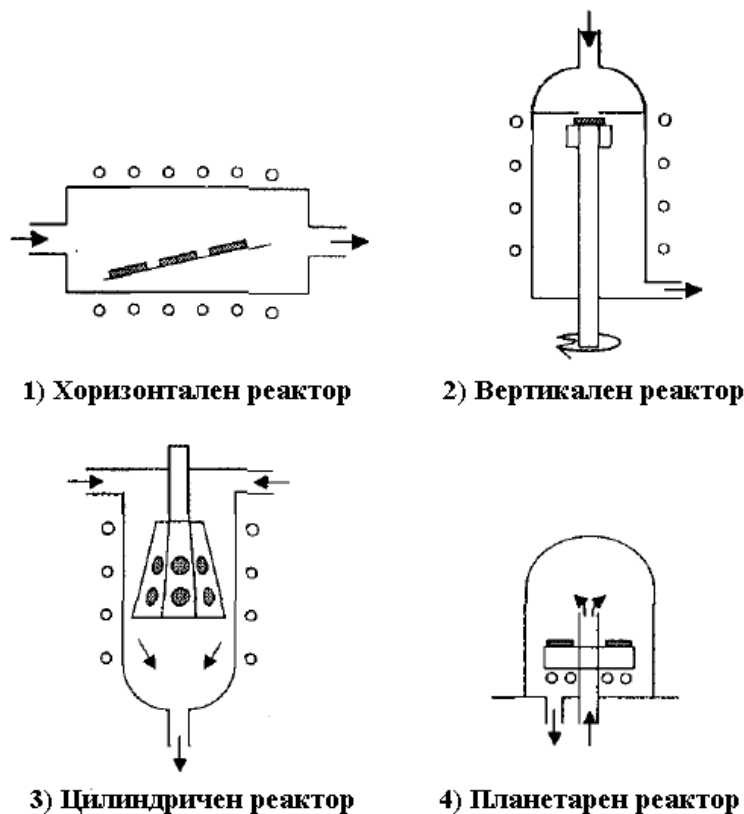
Кога брзината на раст е голема и притисокот во комората на реакторот е висок, дифузијата на растечките специи низ граничниот слој може да стане дифузионо лимитиран процес кој ја одредува вкупната брзина на процесот.

Како што укажува равенката (4.31), коефициентот на дифузија на гасот се менува обратно пропорционално со притисокот, па според тоа дифузискиот флукс на гасот низ граничниот слој може да биде подобрен едноставно со намалување на притисокот во реакторот. При таложеење филмови со голема површина, намалувањето (осиромашувањето) на растечките специи или реактанти над површината на која се одвива растот може да резултира во нерамномерно таложеење на филмови. За да се надмине таквата нерамномерност кај исталожените филмови, развиени се разни дизајни на реакторите за да се подобри преносот на гас-маса низ граничниот слој.

#### **4.5.4. CVD методи (методи на хемиско таложеење од гасна фаза)**

Развиени се разни CVD методи и CVD реактори, во зависност од типот на користените прекурсори, применетите услови на таложеење и формите на енергија кои се воведени во системот за да се активираат посакуваните хемиски реакции за таложеење на цврсти филмови врз супстрати. На пример, кога се користат органометални (метал-органски) соединенија како прекурсори, процесот општо се нарекува MOCVD (метал-органско CVD), а кога се користи плазма за да се поттикне некоја реакција, овој процес се нарекува CVD потпомогнато со плазма или PECVD. Постојат многу други модифицирани CVD методи, како што се LPCVD (CVD со низок притисок), ласерски потпомогнато и CVD потпомогнато со аеросоли или AACVD.

CVD реакторите главно се поделени на CVD реактори со топли сидови и CVD реактори со ладни сидови. На слика 4.12 се опишани неколку вообичаени системи на CVD реакторите. Реакторите со топли сидови обични имаат цилиндрична форма и загревањето се постигнува со опкружување на реакторот со електроотпорни елементи [17]. Во типични CVD реактори со ладни сидови, супстратите директно се загреваат со (електромагнетна) индукција со помош на графитни електроди, додека сидовите на комората се ладат со воздух или со вода [18]. LPCVD се разликува од конвенционалното CVD по нискиот притисок на гасот од ~ 6.6 до 133.32 Pa кој вообичаено се користи; низок притисок се користи за да се потпомогне протокот на маса на гасните реактанти и продукти низ граничниот слој помеѓу ламинарниот тек на гасот и супстратите. Кај PECVD процесот, во внатрешноста на коморите се одржува плазма каде што истовремено се одвиваат реакциите. Вообичаено, плазмата е побудена или со помош на RF (радиофреквентно) поле со фреквенции кои се протегаат во опсег од 100 kHz до 40 MHz при притисок на гасот помеѓу ~ 6.6 до 666.6 Pa, или со помош на микробранови со типична фреквенција од 2,45 GHz. Најчесто микробрановата енергија е поврзана со природната резонантна фреквенција на плазма електроните во присуство на статично електрично поле, и таквата плазма се нарекува електрон циклотрон резонантна (ECR) плазма. Воведувањето на плазма резултира во мошне зголемени брзини на таложеење, со што се овозможува раст на филмови при релативно ниски температури на супстратот.

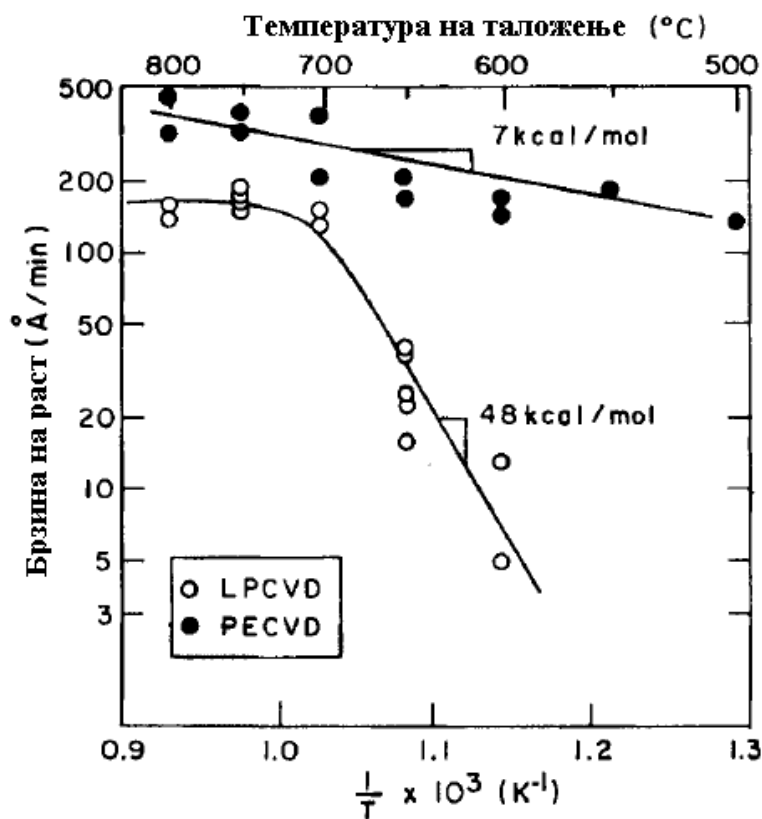


Слика 4.12 Неколку вообичаени системи на CVD реакторите.

На слика 4.13 е прикажана споредба на брзината на раст на поликристални силициумови филмови кои се исталожени со и без потпомагање со плазма. MOCVD (метал-органско хемиско таложее од гасна фаза), кое, исто така, е познато како органометално епитаксијално таложее од гасна фаза (OMVPE) се разликува од останатите CVD процеси по хемиската природа на гасовите кои се користат како прекурсори: применети се метал-органски соединенија [20,21]. Исто така, применет е и ласер за да се забрзаат или да се потпомогнат хемиските реакции или таложеењето, а вклучени се два механизма: пиролитички и фотолитички процеси [22,23]. Кај пиролитичкиот процес, ласерот го загрева супстратот за да ги разложи гасовите над супстратот и ги зголемува брзините на хемиските реакции, додека кај фотолитичкиот процес, фотоните од ласерот се користат за директно да ги дисоцираат молекулите од прекурсорот во гасната фаза. Развиено е CVD потпомогнато со аеросоли за системи каде што не се достапни гасни прекурсори и притисокот (напонот) на пареата на течните и цврстите прекурсори се премногу ниски (мали) [24-26]. Во овој процес, течните прекурсори се замаглени за да формираат течни капки кои се дисперзирани во носечкиот гас и се сместуваат во комората за таложее. Во внатрешноста на комората за таложее, прекурсорните капки се разложуваат, реагираат и се добива раст на филмови врз супстратот.



Како дополнување на растот на тенки филмови врз планарен супстрат, развиени се и модифицирани CVD методи за таложее на цврста фаза од гасни прекурсори врз високопорозни супстрати или во внатрешноста на порозен медиум.



Слика 4.13 Брзина на раст на поликристални силициумови филмови кои се исталожени со и без потпомагање со плазма [19].

Два најзабележителни метода за таложее се електрохемиско таложее од гасна фаза (EVD, electrochemical vapor deposition) и хемиско инфилтрирање од гасна фаза (CVI, chemical vapor infiltration). EVD е истражено со цел да се создадат херметичко густы цврсты електролитни филмови врз порозни супстрати, а најпроучен систем се филмови од циркониум диоксид ( $ZrO_2$ ) стабилизирани со итриум оксид ( $Y_2O_3$ ) врз порозни супстрати од алуминиум оксид ( $Al_2O_3$ ) за примена во горивни ќелии со електролит од цврсты оксиди (цврсты оксиди како електролит) и густы мембрани [27-30]. Кај EVD процесот за формирање/раст на електролитни филмови од цврст оксид, порозниот супстрат го одвојува металниот прекурсор/и и изворот на кислород. Обично како метални прекурсори се користат хлориди, додека водена пара, кислород, воздух или меша од претходно набројаните се користи како извор на кислород. Иницијално, двата реактанти интрадифузираат (меѓусебно дифузираат) во супстратните пори и реагираат меѓусебно само кога ќе се усогласат да ги исталожат соодветните (кореспондирачките) цврсты оксиди. При соодветно контролирани услови на таложее, таложеењето на цврстата фаза може да биде локализирано на влезот од порите од

страната спрема металните прекурсори, при што ќе дојде до затворање на порите. Локацијата на цврстиот депозит главно е зависна од брзината на дифузија на реактантите во внатрешноста на порите, како и од концентрацијата на реактантите во комората за таложеење. При типични услови на таложеење, дифузијата на молекулите реактанти во внатрешноста на порите е во Кнудсеновото дифузиско подрачје, во кое брзината на дифузија е обратно пропорционална со квадратниот корен од молекуларната маса. Прекурсорите на кислородот дифундираат многу побрзо од металните прекурсори и како последица на тоа таложеењето вообичаено се појавува близу до влезот на порите спрема комората на металниот прекурсор. Доколку цврстиот депозит е електричен изолатор, таложеењето по пат на CVD процесот ќе запре кога порите ќе бидат затворени со депозитот, бидејќи нема да дојде до одвивање на понатамошна директна реакција помеѓу двата реактанта. Меѓутоа, кај цврсти електролити, особено јонско-електронски мешани електроспроводноци, таложеењето ќе продолжи понатаму со помош на EVD и филмовите може да растат врз површината која е изложена на пареата од металниот прекурсор. Кај овој процес, кислородот или водата се редуцирани на меѓуфазната граница кислород/филм и кислородните јони преминуваат во филмот, како што кислородните вакансии (празнини, точкести дефекти) дифундираат во спротивниот правец, и реагираат со металните прекурсори на меѓуфазната граница филм/метален прекурсор за континуирано да формираат метален оксид.

CVI (chemical vapor infiltration) вклучува таложеење цврсти продукти врз порозен медиум, а примарниот фокус на овој процес е врз пополнувањето на празнините во порозен графит или подлога од влакна за да се создадат јаглерод–јаглерод композити [31,32]. Развиени се разни CVI техники за инфилтрирачки порозни супстрати со главна цел да се намали времето на таложеење и да се постигне хомогено таложеење:

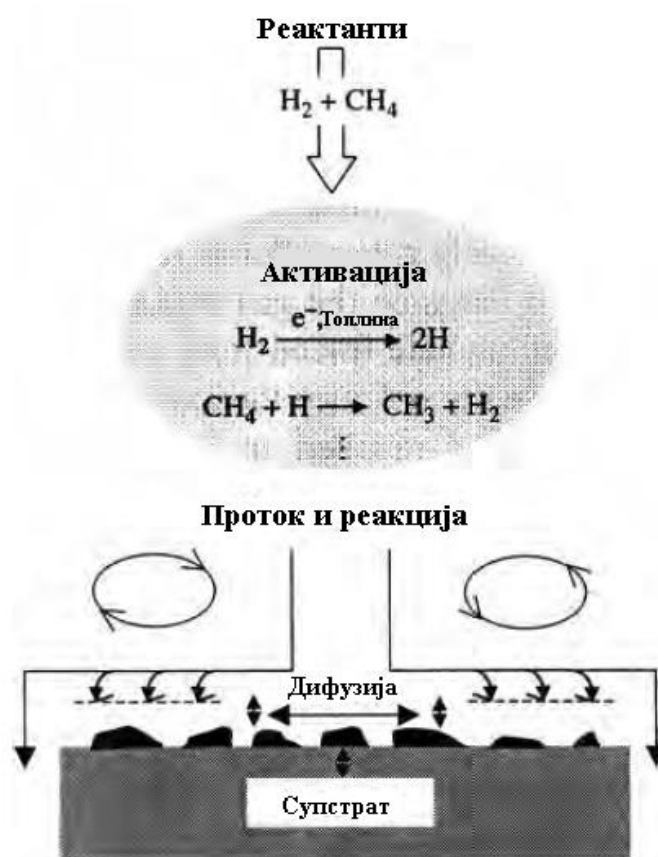
- а) Изотермичка и изобарна инфилтрација,
- б) Инфилтрација со термички градиент,
- в) Инфилтрација со притисочен градиент,
- г) Инфилтрација со присилен проток,
- д) Пулсирачка инфилтрација,
- ѓ) Инфилтрација потпомогната со плазма.

Користени се разни јаглеводороди како прекурсори за CVI, типичните температури на таложеење се во опсег од 850 до 1100 °C, а времето на таложеење се протега од 10 до 70 часа и е прилично подолго во споредба со останатите техники на таложеење од гасна фаза. Долгото време на таложеење е поради релативно слабата хемиска реактивност и слабата гасна дифузија во порозниот медиум. Исто така, гасната дифузија прогресивно ќе се намалува како што сè повеќе ќе се таложат цврста фаза во внатрешноста на порозните супстрати. За да се подобри гасната дифузија, воведени се разни техники кои вклучуваат присилен проток, термички и притисочен градиент. Плазмата е користена за да се подобри реактивноста; сепак, преференцијалното

(фаворизираното) таложење во близина на површините резултира во нехомогено пополнување. Тешко се постигнува потполно пополнување и бара многу долго време, бидејќи во малите пори гасната дифузија станува многу бавна.

#### 4.5.5. Добивање дијамантски филмови по пат на CVD

Дијамантот претставува термодинамички метастабилна фаза на собна температура, како резултат на тоа синтетички дијаманти се создаваат при високи температури и високи притисоци со помош на катализатори од преодни метали, како што се Ni, Fe и Co [33-35]. Растот на дијамантски филмови при низок притисок (помал или еднаков на 1 atm) и ниски температури (~800 °C) не претставува термодинамички рамнотежен процес и се разликува од останатите CVD процеси. Типичниот CVD процес за добивање дијамантски филмови е шематски прикажан на слика 4.14 [36] и може да се опише на следниов начин.



Слика 4.14 Шематски приказ на основните елементи во комплексниот CVD процес за таложење на дијамантски филмови: проток на реактантите во реакторот, активација на реактантите со помош на термички или плазма процес, реакција и транспорт на специите до површината на која се одвива растот и хемиски процеси кои се одвиваат на површината, при што се врши таложење на дијамант и на други форми на јаглерод [36].

Гасна смеша од јаглеродород (обично метан) и водород се внесува во активационата зона на комората за таложење, каде што е воведена активациона енергија

(енергија на активација) кон смешата и се предизвикува разложување на водородните и јаглеводородните молекули за да дојде до формирање на атомарен јаглерод и јаглеводородни слободни радикали.

Откриени се многу различни активациони шеми кои се ефективни за таложеење на дијамантски филмови, вклучувајќи ги термоелектрична (термојонска) жица, RF (радиофреквенција), микробранова плазма и пламен. По доаѓањето врз површината на која се одвива растот, ќе дојде до одвивање на генерички сет од површински реакции:



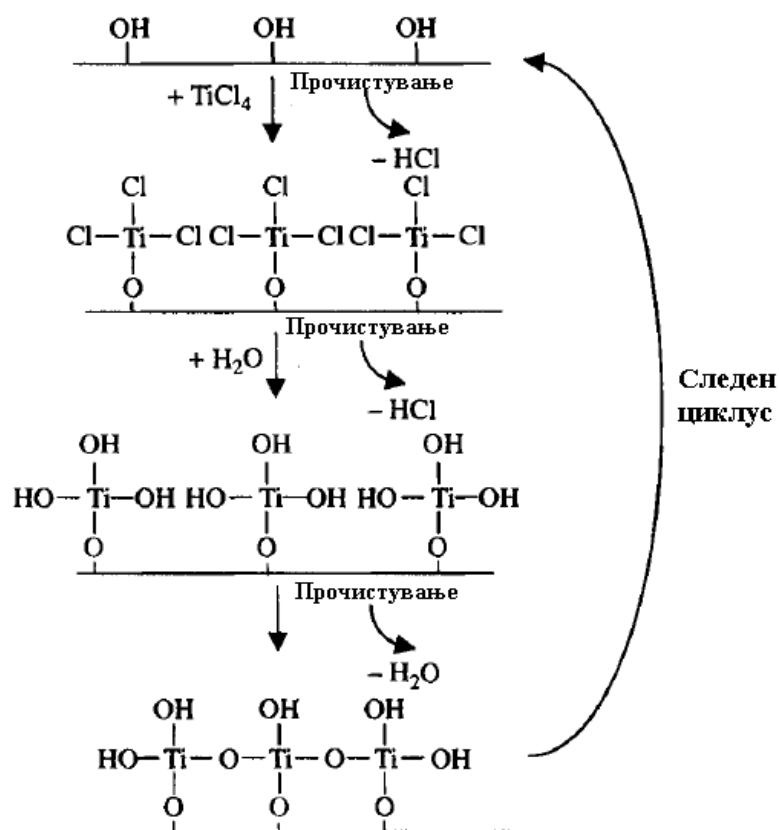
Реакцијата (4.32) е за да се активира површинскиот дел со отстранување на површински водороден атом од површината кој е поврзан со јаглероден атом на дијамантската површина. Еден активиран површински дел веднаш ќе се поврзе со јаглеводороден радикал (реакција 4.33) или со незаситена јаглеводородна молекула (на пр.,  $C_2H_2$ , реакција 4.34). Се има потврдено дека високата концентрација на атомарен водород е клучен фактор за успешен раст на дијамантски филмови и се верува дека атомарниот водород константно го отстранува наталожениот графит кој се наоѓа на дијамантската површина на која се одвива растот, со што се обезбедува континуирано таложеење на дијамант. Кислородните специи, исто така, е докажано дека имаат важна улога при таложеењето на дијамантски филмови со помош на пламен создаден од атмосферско согорување со користење кислород и ацетилен. И други јаглеводородни горива вклучувајќи ги етилен, пропилен и метил ацетилен може да се користат како прекурсори за раст на дијамантски филмови.

#### 4.6. Таложеење атомски слој (Atomic Layer Deposition, ALD)

Таложеењето атомски слој (ALD) претставува уникатен метод за раст на тенок филм и овој метод значително се разликува од останатите методи за таложеење тенки филмови. Најсвојствената карактеристика на ALD е самоограничувачката природа на раст, секој пат може да се создаде само едноатомски или едномолекуларниот слој. Поради тоа, ALD нуди најдобра можност за контролирање на дебелината на филмот и глаткоста на површината во точно нанометарски или поднанометарски опсег. Одлични прегледи за ALD се објавени од Ритала (Ritala) и Ласкела (Laskelä) [37,38]. Во литературата, ALD, исто така, се нарекува и епитаксијален раст на атомски слој (ALE), раст на атомски слој (ALG), хемиско добивање од гасна фаза на атомски слој (ALCVD) и епитаксијален раст на молекуларен слој (MLE). Во споредба со останатите техники за таложеење тенок филм, ALD е релативно нов метод и за прв пат е применет за раст на ZnS филмови [39]. ALD може да се смета како посебна модификација на хемиското

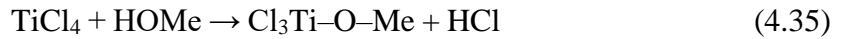
таложее од гасна фаза или како комбинација од процесите на самоподредување од гасна фаза и површинска реакција. Во типичниот ALD процес, првично е површината со помош на хемиска реакција. Кога молекулите кои имаат улога на прекурсори ќе се воведат во комората за таложее, тие ќе стапат во реакција со активните површински специи и ќе формираат хемиски врски со супстратот. Бидејќи молекулите кои имаат улога на прекурсори не реагираат меѓусебно, во овој стадиум нема да може да се исталожи повеќе од еден молекуларен слој. Следно, монослојот од прекурсорни молекули кои се хемиски врзани со супстратот повторно е активиран по пат на површинска реакција. Исти или различни молекули кои имаат улога на прекурсор подолна се воведуваат во комората за таложее и тие стапуваат во реакција со активираниот монослој кој претходно беше исталожен. Како што се повторуваат чекорите, повеќе молекуларни или атомски слоеви се исталожуваат, по еден слој во исто време.

Слика 4.15 шематски го прикажува процесот на раст на филмови од титан диоксид по пат на ALD. Супстратот првин е хидроксилиран, пред да се внесе

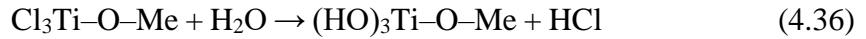


Слика 4.15 Шематски приказ на основните реакции и етапите на процесот на формирање титан диоксид по пат на ALD.

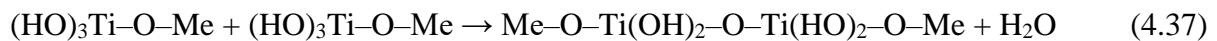
прекурсорот, титан тетрахлорид. Титан тетрахлоридот ќе стапи во реакција со површинските хидроксилни групи по пат на реакција на површинска кондензација:



каде Me претставува метал или метал оксид супстрати. Реакцијата ќе престане кога сите површински хидроксилни групи ќе изреагираат со титан тетрахлоридот. Тогаш гасните нуспродукти, HCl, и вишокот прекурсорни молекули се отстрануваат и потоа се воведува водена пара во системот. Титан трихлоридот кој е хемиски врзан на површината на супстратот се подложува на реакцијата на хидролиза:



Соседните хидролизирани Ti прекурсори потоа кондензираат за да формираат Ti-O-Ti врска:



Нуспродуктите HCl и вишокот H<sub>2</sub>O ќе бидат отстранети од реакциската комора. Создаден е еден слој од TiO<sub>2</sub> со завршување на еден циклус од хемиските реакции. Површинските хидроксилни групи се подготвени да стапат повторно во реакција со прекурсорните молекули на титанот во следниот циклус. Со повторување на горните чекори, втор и многу повеќе TiO<sub>2</sub> слоеви може да бидат наталожени на мошне прецизно контролиран начин.

Растот на ZnS филм е уште еден често користен класичен пример за да се илустрираат принципите на ALD процесот. ZnCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S се користат како прекурсори. Првин, ZnCl<sub>2</sub> е хемисорбиран на супстратот, а потоа се воведува H<sub>2</sub>S за да стапи во реакција со ZnCl<sub>2</sub> за да се исталожи монослој од ZnS на супстратот и HCl се ослободува како нуспродукт. Широк спектар на хемиски реакции и материјали кои се користат како прекурсори се проучени за таложеење тенки филмови по пат на ALD. Тенки филмови од различни материјали вклучувајќи разни оксиди, нитриди, флуориди, елементи, II-VI, II-VI и III-V соединенија, во епитаксијална, поликристална или аморфна форма кои се исталожени по пат на ALD се сумирани во табела 4.2. [37,38]

Изборот на соодветни прекурсори е клучниот проблем во успешниот дизајн на еден ALD процес. Табела 4.1 ги сумира барањата за ALD прекурсорите. Користени се разновидни прекурсори во ALD. На пример, елементарен цинк и сулфур се користени во првите ALD експерименти за да се создаде ZnS. Проучувани се метал хлориди веднаш по првите демонстрирања на ALD [61]. Металорганските соединенија вклучувајќи ги и органометални соединенија и метал алкоксиди се широко користени. За неметали, најмногу се користени прости хидриди: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> и HF.

Во споредба со другите методи на таложеење од гасна фаза, ALD нуди предности особено во следниве аспекти: 1) прецизна контрола на дебелината и 2) конформно покривање. Прецизната контрола на дебелината на филмот се должи на природата на самоограничувачкиот процес и дебелината на филмот може да се постави дигитално со броење на бројот на реакциските циклуси. Конформното покривање се должи на фактот

дека таложето на филмот е отпорно (заштитено, на варијации кои се предизвикуваат од неуниформната распределба на пареата или температурата во реакциската зона). На слика 4.16 е прикажан Рентгенски дифракционен спектар и SEM снимка од попречен пресек на 160nm Ta(Al)N(C) филм кој е обликуван на силициумова фолија [40]. Филмот е поликристален и покажува совршено приспособување. Температурата на таложее е 350°C и како прекурсори се користени TaCl<sub>5</sub>, триметилалуминиум (ТМА) и NH<sub>3</sub>. Сепак, треба да се нагласи дека одлично комфортно (складно) покривање може да се постигне само кога количеството на прекурсор и времето на пулсирање се доволни за да се постигне заситена состојба при секоја етапа на сите површини и да не дојде до појава на екстензивно разложување на прекурсорот. Постапката ALD ја има демонстрирано својата способност за таложее на повеќеслојни структури или наноламинати и на слика 4.17, како еден пример, е прикажана еден таков шематски приказ на наноламинати кои се приготвени врз стаклени супстрати по пат на ALD [41].

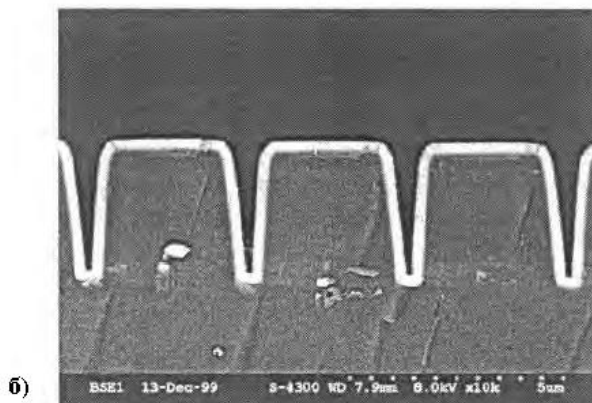
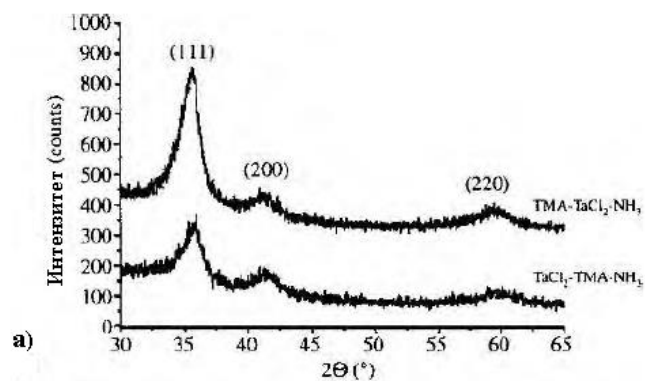
**Табела 4.2 Тенки филмови од материјал исталожен по пат на ALD.**

II – VI соединенија	ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnS <sub>1-x</sub> , CaS, SrS, BaS, SrS <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> CdS, CdTe, MnTe, HgTe, Hg <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Te, Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te
Луминисцентни материјали на база на II – VI соединенија	ZnS:M (M = Mn, Tb, Tm), CaS:M (M = Eu, Ce, Tb, Pb), SrS:M (M = Ce, Tb, Pb, Mn, Cu)
III – V соединенија	GaAs, AlAs, AlP, InP, GaP, InAs, Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As, Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> As, Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> P
Нитриди	AlN, GaN, InN, SiN <sub>x</sub> , TiN, TaN, Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , NbN, MoN, W <sub>2</sub> N, T-Si-N
Оксиди	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CeO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , Bi <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> O <sub>z</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :F, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Zr, SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> :Sb, ZnO, ZnO:Al, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, CoO <sub>x</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> , LaCoO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub>
Флуориди	CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , ZnF <sub>2</sub>
Елементи	Si, Ge, Cu, Mo, Ta, W
Останати	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , PbS, In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , CuCaS <sub>2</sub> , SiC

**Табела 4.3 Барања за ALD прекурсори.**

<i>Барања</i>	<i>Коментари</i>
Испарливост	За ефикасен пренос, потребна е строга граница од 0,1 torr при применлива максимална температура на изворот
Да нема саморазложување	Ќе се уништи самоограничувачкиот механизам на раст на филмот

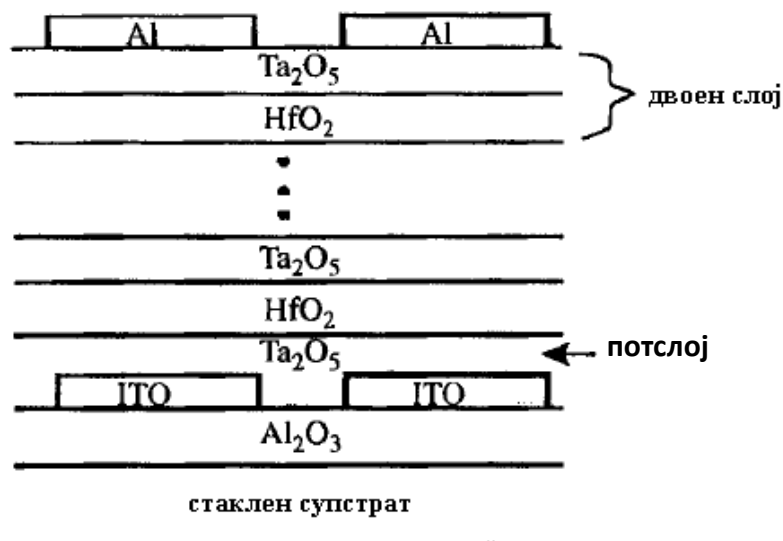
Агресивни и комплетни реакции	<p>Да се осигура брзо завршување на површинските реакции и со тоа да се скратат времињата на циклусот</p> <p>Води кон висока чистота на филмот</p> <p>Нема проблеми со реакциите во гасна фаза</p>
Да нема нагризување на филмот или супстратот	<p>Нема конкурентни реакциски насоки</p> <p>Ќе го спречи растот на филмот</p>
Да нема растворување на филмот	Ќе се уништи самоограничувачкиот механизам на раст на филмот
Нереактивни нуспродукти	<p>Да се избегне корозија</p> <p>Реадсорпцијата на нуспродуктите може да ја намали брзината на раст</p>
Доволна чистота	За да ги исполни конкретните барања за секој процес
Нетоксичен и еколошки	



Слика 5.16 а) Рендгенски дифракционен спектар и б) СЕМ снимка од попречен пресек на 160nm Ta(Al)N(C) филм кој е обликуван на силициумова фолија (супстрат) [40].



ALD е докажана техника за создавање електролуминисцентни дисплеи со голема површина, и веројатно е иден метод за производство на многу тенки филмови кои се потребни во микроелектрониката [42,43]. Меѓутоа, многу други потенцијални примени на ALD се обесхрабрани поради неговата мала брзина на таложење, типично  $< 0,2$  nm (помалку од половина монослој) по циклус. При таложење на силициум диоксид, комплетирањето на еден циклус на реакции обично бара повеќе од 1 минута. Некои неодамнешни напори беа насочени кон развивање на брз ALD метод на таложење. На пример, високоскладни/приспособени слоеви од аморфен силициум диоксид и наноламинати од алуминиум оксид се наталожени при брзини од 12 nm или  $< 32$  монослојеви по циклус, и овој метод се нарекува „алтернативно/наизменично таложење слој“ [44]. Точниот механизам за таквото таложење на повеќе слоеви во секој циклус е непознат, но очигледно се разликува од самолимитирачкиот раст кој беше дискутиран погоре. Прекурсорот кој е користен во овој експеримент, трис(терт-бутокси)силанол, може да реагира меѓусебно, и со тоа растот не е самолимитирачки.



Слика 4.17 Шематски приказ на наноламинати кои се приготвени врз  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  стаклени супстрати по пат на ALD. Слојот од  $\text{Al}_2\text{O}_3$  служи како јонска бариера против дифундирање на натриум од натриум-калциум стаклениот супстрат [41].

#### 4.7. Суперрешетки

Во ова поглавје терминот суперрешетка точно се однесува за структури од тенок филм кои се составени од периодично променливи монокристални слоеви на филм; меѓутоа, треба да се напомене дека терминот суперрешетка првично бил користен за да се опишат хомогено подредени легури. Композитни филмови кои содржат суперрешетки се способни да покажат широк спектар на конвенционални својства како и голем број интересни квантни ефекти.

**Табела 4.4 Примери на системи со суперрешетки [45].**

Материјал од кој е составен филмот	Непоклопување на решетката	Метод на таложење
GaAs–As <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As	0,16 % за x = 1	MBE, MOCVD
In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> As–GaSb <sub>1-y</sub> As <sub>y</sub>	0,61 %	MBE
GaSb–AlSb	0,66 %	MBE
InP–Ga <sub>x</sub> In <sub>1-x</sub> As <sub>y</sub> P <sub>1-y</sub>		MBE
InP–In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> As	0%, x = 0,47	MBE, MOCVD, LPE
GaP–GaP <sub>1-x</sub> As <sub>x</sub>	1,86 %	MOCVD
GaAs–GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub>	1,79 %, x = 0,5	MOCVD, CVD
Ge–GaAs	0,08 %	MBE
Si–Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	0,92 %, x = 0,22	MBE, CVD
CdTe–HgTe	0,74 %	MBE
MnSe–ZnSe	4,7 %	MBE
PbTe–Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te	0,44 %, x = 0,2	CVD

Кога слоевите се многу тенки, квантните ефекти се појавуваат на површина, поради тоа што брановите функции на носителите на полнежи во соседните тенки слоеви пенетрираат низ бариерите и се поврзуваат меѓусебно. Ваков тип структури најмногу се создадени со помош на MBE; сепак, CVD методите, исто така, се способни за да се создадат суперрешетки. ALD претставува уште една уникатна техника за создавање структури со суперрешетки. Органските суперрешетки може да се добијат со користење на LB техника или со самосоединување, техники кои ќе бидат дискутирани

во следните делови. Наведени се некои од полупроводничките системи со суперрешетки во табела 4.4. Полупроводничките суперрешетки може да бидат категоризирани во композитни суперрешетки и суперрешетки со допинг модулација, т.е. селективно периодично допингување. Создавањето полупроводнички суперрешетки, всушност, претставува контролирана синтеза на структури со енергетски процеп, кое, исто така, е познато како инженерство на енергетски процеп. Есаки (Esaki) и Тсу (Tsu) [46] беа пионери во синтеза на суперрешетки од полупроводнички тенки филмови во 1970 година. На слика 4.18 се прикажани ТЕМ снимки од структура на суперрешетка од  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$  [47].

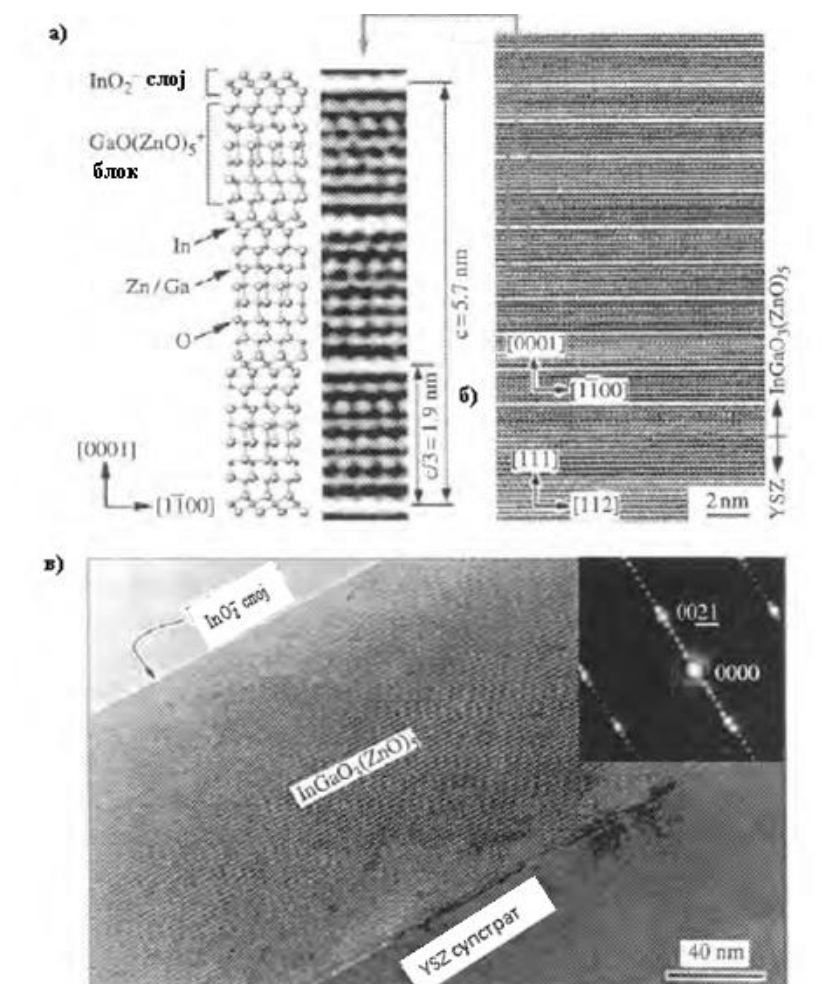
Сите методи кои досега беа дискутирани претставуваа методи на таложее од гасна фаза. Тенки филмови, исто така, може да се создадат со помош на хемиски процеси од течна фаза. Постојат голем број развиени методи и како примери може да се набројат електрохемиско таложее, сол-гел добивањето и метод на самоподредување. Во споредба со методите на таложее во вакуум, методите кои се засноваат на таложее на филм од раствор нудат широк спектар на предности, вклучувајќи ги умерените услови за процесирање, при што тие се применливи и широко користени за производството на тенки филмови од температурно осетливи материјали. Умерените услови за процесирање, исто така, водат кон добивање филмови кои не содржат напрегања.

#### 4.8. Самоподредување

Самоподредување претставува генерички термин кој се користи за да се опише процес што организира подредување молекули или мали компоненти, како што се мали честички, што се појавува спонтано под влијание на одредени сили, како што се хемиски реакции, електростатско привлекување или капиларни сили. Во овој дел, нашата дискусија ќе биде фокусирана на формирањето монослој или повеќе слоеви од молекули по пат на самоподредување. Главно, хемиски врски се формираат помеѓу подредени молекули и површината на супстратот, како и помеѓу молекулите во соседните слоеви. Поради тоа, главна движечка сила овде претставува редуцирањето на вкупниот хемиски потенцијал. Истражени се разновидни интеракции или сили кои претставуваат движечка сила за самоподредување на нанометарски предмети како фундаментални грабени единки.

Самоподредени монослоеве се молекуларни групи кои се формирани спонтано по пат на вронување на соодветен супстрат во раствор од активен сурфактант во органски растворувач [48,49]. Типичната самоподредувачка сурфактантска молекула може биде поделена на три дела, како што е прикажано на слика 4.19. Првиот дел е главната група која го овозможува најегзотермниот процес, т.е. хемисорпција врз површината на супстратот. Многу силните интеракции помеѓу молекулата и супстратот резултираат во едно видливо прикачување на главната група за карактеристичната страна на површината по пат на хемиска врска, како што се ковалентните Si-O и S-Au врски и јонската  $-\text{CO}_2^- \text{Ag}^+$  врска. Вториот дел претставува алкил синџир, а егзотермните

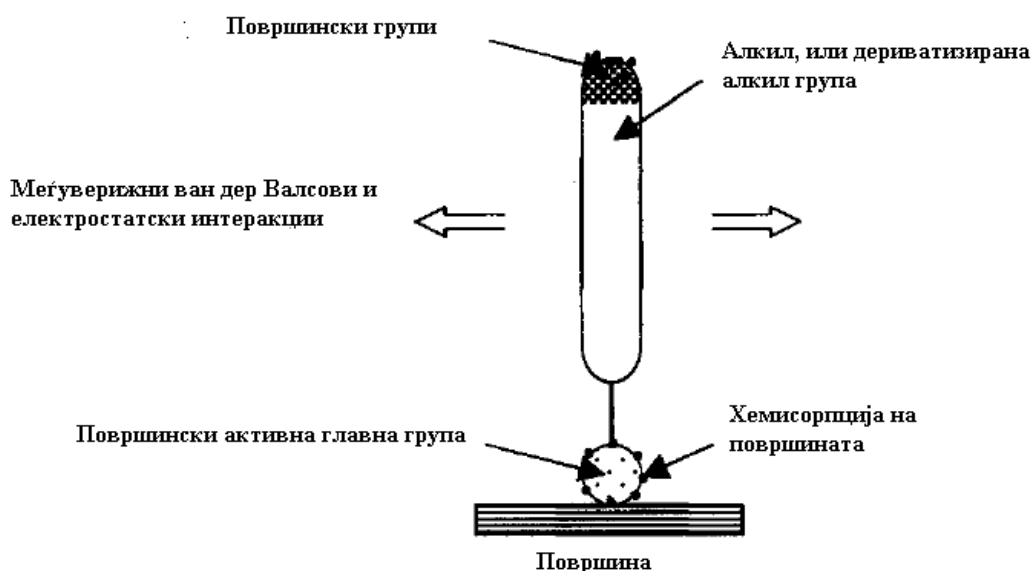
енергии кои се поврзани со неговите меѓуверижни Ван дер Валсови интеракции се со помал ред на големина од оној на хемисорпцијата на главните групи на супстратот. Третиот молекулски дел е крајната функционалност; овие површински функционални групи во SA (самоподредени) монослоеве се термички несредени на собна температура.



Слика 4.18 Структура на  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ . а) Шематски приказ на кристална структура. За споредба е прикажана HRTEM снимка од решетката.  $\text{InO}_2$  – слојот ( $\text{In}^{3+}$  јонот се наоѓа на октаедарската страна координирана со кислород) и  $\text{GaO}^+(\text{ZnO})_5$  блок ( $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  јоните имаат заеднички тригонални-бипирамидални и тетрагонални страни) се наизменично наредени вдоль  $0001$  правецот со период од  $1,9\text{nm}$  ( $d_{0003}$ ). б) и в) HRTEM снимка од попречен пресек на тенок филм од  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$  кој е наталожен на YSZ(111) со помош на реактивен епитаксијален раст од тврда фаза. Периодичното подредување на  $\text{InO}_2$  слојот и  $\text{GaO}^+(\text{ZnO})_5$  блокот е јасно видлив, кој, исто така, се потврдува со снимката со електронска дифракција [(в), прилог]. Монокристален филм е формиран на целата површина која се набљудува. Најгорниот слој од филмот е  $\text{InO}_2$  филм [47].

Најважниот процес во самоподредувањето претставува хемисорпцијата, а енергијата на овој процес е со ред на големина од десетици  $\text{kcal/mol}$  (на пример,  $\sim 40\text{--}50 \text{kcal/mol}$  за thiolate на злато. Како резултат на егзотермните интеракции помеѓу главната

група и супстратот, молекулите тежнеат да го окупираат секое достапно место за сврзување од површината и адсорбираните молекули може да дифундираат вдоль површината. Главно, SA монослоевите се сметаат како подредени и густо пакувани молекуларни склопови кои поседуваат дводимензионална налик на кристална структура, иако тие поседуваат голем број дефекти.



Слика 4.19 Типичната самоподредувачка сурфактантска молекула која се состои од три дела: површинска група, алкил или дериватизирана алкил група и површински активна главна група.

Движечката сила за самораспоредувањето опфаќа: електростатичка сила, хидрофобност и хидрофилност, капиларна сила и хемисорпција. Во дискусијата што следува ќе се фокусираме на формирањето на SA монослоеве кои се хемисорбираат на супстратот. Постојат неколку видови методи на самоподредување за органски монослоеве и тие опфаќаат (I) органосилициум на хидроксилирани површини, како што се  $\text{SiO}_2$  на Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Al, стакло итн, (II) алканетиол на злато, сребро и бакар, (III) диалкил сулфиди на злато, (IV) диалкил дисулфиди на злато, (V) алкохоли и амини на платина и (VI) карбоксилни киселини на алуминиум оксид и сребро [50-60]. Друг начин да се групираат методите на самоподредување може да биде врз основа на типот на хемиските врски кои се формираат помеѓу главните групи и супстратите. Постојат (1) ковалентна Si-O врска помеѓу органосилициум на хидроксилирани супстрати кои вклучуваат метали и оксиди, (2) поларна ковалентна S-Me врска помеѓу алкенетиоли, сулфиди и благородни метали, како што се злато, сребро, платина и бакар и (3) јонска врска помеѓу карбоксилни киселини, амини, алкохоли на метални супстрати или супстрати од јонски соединенија.

Една од важните примени на самоподредувањето која е опширно проучена е воведувањето разни пожелни функционалности и површинска хемија на неорганските

материјали. Кај синтезата и производството на наноматеријалите и наноструктурите, посебно јадро-обвивка структурите, самоподредените органски монослоеве се широко применети за да се спојат заедно различни материјали.

#### 4.9. Лангмјур–Блоџет филмови (Langmuir–Blodgett)

Лангмјур–Блоџет филмовите (LB филмови) претставуваат монослоеве и повеќеслоеве од амфифилни молекули кои се трансферирани од течност–гас меѓуфазна граница (обично меѓуфазна граница вода–воздух) на цврст супстрат и овој процес општо се нарекува Лангмјур–Блоџет техника (LB техника) [61]. Лангмјур ја извршил првата систематска студија за монослоеве од амфифилни молекули на меѓуфазна граница вода–воздух и била изведена првата студија за таложењето на повеќеслоеве од карбоксилна киселина со долга верига врз цврст супстрат [62].

Пред да дискутираме подетално за LB (Лангмјур–Блоџет) филмови, да направиме краток преглед што претставува амфифил. Амфифилот претставува молекула кој е нерастворлива во вода, со еден крај кој е хидрофилен и поради тоа е вронет во водата и другиот крај кој е хидрофобен и се наоѓа во воздух или во неполарен растворувач. Класичен пример на амфифил е стеаринската киселина,  $C_{17}H_{35}CO_2H$ . Во оваа молекула, долгата јагледородна опашка,  $C_{17}H_{35}$  е хидрофобна, а карбоксилната група што претставува глава на киселината  $CO_2H$  е хидрофилна. Бидејќи амфифилите поседуваат еден крај кој е хидрофилен и друг крај кој е хидрофобен, тие тежнеат да се лоцираат во меѓуфазните граници како што се водата и воздухот или помеѓу маслото и водата. Ова е причината поради која тие, исто така, се нарекуваат и сурфактанти. Меѓутоа, треба да се напомене дека растворливоста на една амфифилна молекула во вода зависи од балансот помеѓу должината на алкил – веригата и јакоста на нејзината хидрофилна глава. Потребна е одредена јакост на хидрофилната глава за да се формираат LB филмови. Доколку хидрофилноста е преслаба, нема да може да се формира LB филм. Меѓутоа, доколку јакоста на хидрофилната глава е преголема, амфифилната молекула е премногу растворлив во вода за да се овозможи формирање монослој. Во табела 4.6 се сумирани својствата на различни главни групи [63]. Растворливите амфифилни молекули може да формираат мицели во вода во случај кога нивната концентрација ќе ја надмине нивната критична мицеларна концентрација, за што ќе се дискутира понатаму кај добивањето на подредени мезопорозни материјали во следното поглавје.

LB техниката е уникатна, бидејќи монослоевите може да бидат трансферирани на многу различни супстрати. Најголемиот број на LB депозити имаат инволвирано хидрофилични супстрати каде монослоевите се трансферирани во режим на повлекување. Како супстрат се користени стакло, кварц и метални супстрати со оксидирана површина, но силициумовата фолија (плоча) со површина од силициум диоксид е најчесто користениот супстрат. Златото служи како супстрат кој е без оксиди и често се користи за таложење на LB филмови. Сепак, златото поседува голема

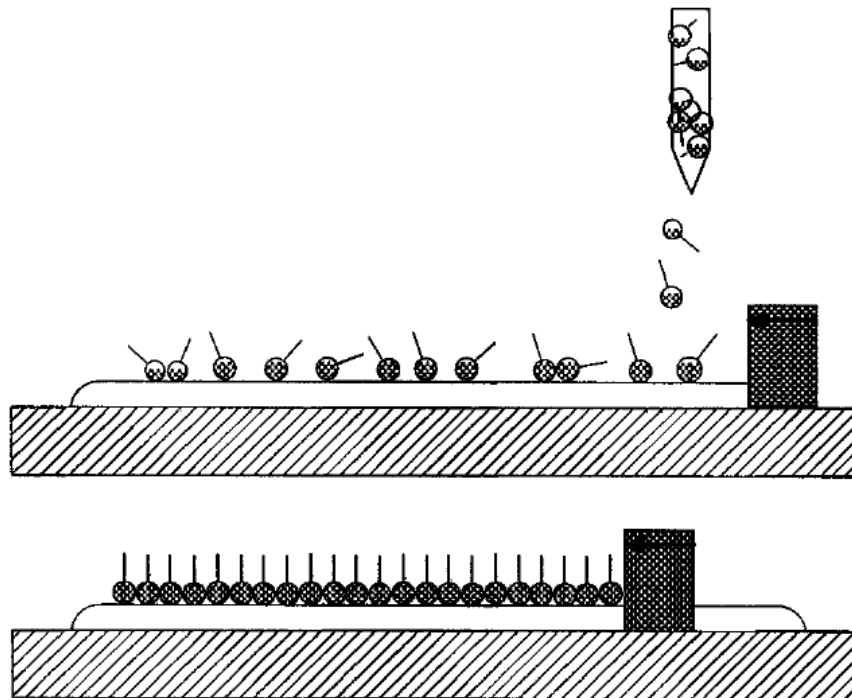
површинска енергија ( $\sim 1000 \text{ mJ/m}^2$ ) и лесно се контаминира, што резултира во нееднаков квалитет на LB филмовите. Чистотата на супстратната површина е од круцијално значење за да се добијат LB филмови со висок квалитет. Притоа, чистотата на органските амфифили кои се проучуваат е од огромна важност, бидејќи секоја контаминација во амфифилите ќе биде инкорпорирана во монослојот.

**Табела 4.6** Ефектот на различни функционални групи на формирањето на LB филмови од  $\text{C}_{16}$  соединенија [63]

Многу слаб (нема филм)	Слаб (нестабилен филм)	Силен (стабилен LB филм)	Многу силен (растворлив)
Јаглеводороди	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{SO}_3^-$
$-\text{CH}_2\text{I}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	$-\text{COOH}$	$-\text{OSO}_3^-$
$-\text{CH}_2\text{Br}$	$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4^-$
$-\text{CH}_2\text{Cl}$		$-\text{CONH}_2$	$-\text{NO}_4^+$
$-\text{NO}_2$		$-\text{CH}=\text{NOH}$	
		$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	
		$-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
		$-\text{NHCONH}_2$	
		$-\text{NHCOCH}_3$	

Слика 4.23 шематски го прикажува формирањето на Лангмјур филмови, каде се означени молекуларните филмови на меѓуфазната граница вода–воздух, капката од разблажен раствор од амфифилна молекула во испарлив растворувач, како што е  $\text{CHCl}_3$ , е раширена врз меѓуфазната граница вода–воздух од каналот. Како што испарува растворувачот, амфифилните молекули се диспергираат врз меѓуфазната граница. Барьерата ги поместува и ги компресира молекулите врз меѓуфазната граница вода–

воздух; интермолекуларното растојание се намалува и се зголемува површинскиот притисок.

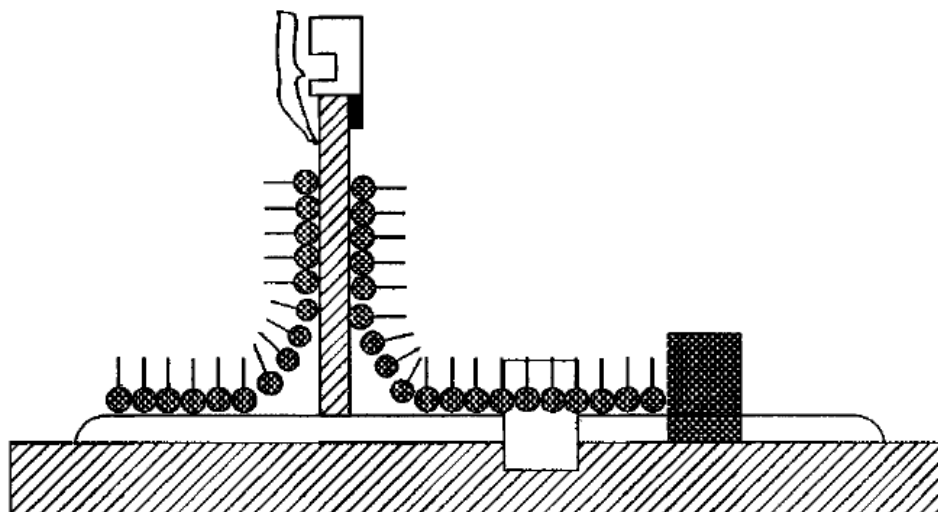


Слика 4.23 Шематски приказ на формирањето на Лангмјур филмови, каде се означени молекуларните филмови на меѓуфазната граница вода-воздух, капката од разблажен раствор од амфибилна молекула во испарлив растворувач, како што е  $\text{CHCl}_3$ , е раширена врз меѓуфазната граница вода-воздух од каналот.

Може да дојде до појава на фазна трансформација, која се припишува на трансформацијата од „гасовита“ во „течна“ состојба. Во течна состојба, монослојот е кохерентен, со исклучок на тоа што молекулите зафаќаат поголема површина отколку во кондензираната фаза. Кога бариерата понатаму го компресира филмот, може да се забележи секундарна фазна трансформација од „течна“ во „тврда“ состојба. Во оваа кондензирана фаза, молекулите се густо пакувани и поседуваат униформна ориентација.

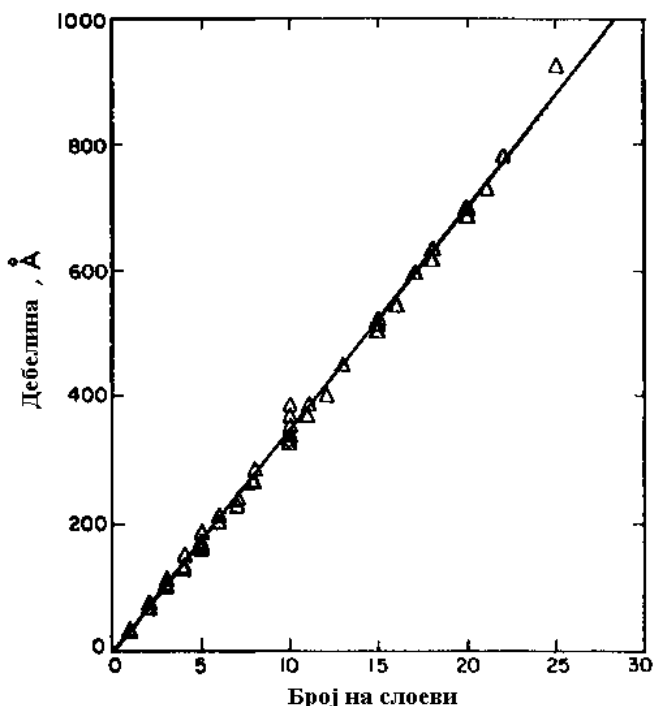
Вообичаено се користат два метода за трансфер на монослоеве од меѓуфазна граница вода-воздух врз цврст супстрат. Поконвенционалниот метод е вертикалната депозиција кој е прикажан на слика 4.24. Кога супстратот е поместен низ монослојот на меѓуфазната граница вода-воздух, монослојот може да биде преместен за време на извлекувањето или вронувањето. Монослојот вообичаено ќе биде преместен за време на повлекувањето кога супстратната површина е хидрофилна, а хидрофилните главни групи се во интеракција со површината. Меѓутоа, доколку супстратната површина е хидрофобна, монослојот ќе биде преместен во време на вронување, а хидрофобните алкил вериги се во заемно дејство (интеракција) со површината. Доколку процесот на депозиција започне со хидрофилен супстрат, тој ќе стане хидрофобичен по првиот монослоен трансфер, а со тоа вториот монослој ќе биде преместен за време на вронување.





Слика 4.24 Поконвенционалниот метод за вертикална депозиција за формирање на LB филмови на супстрат.

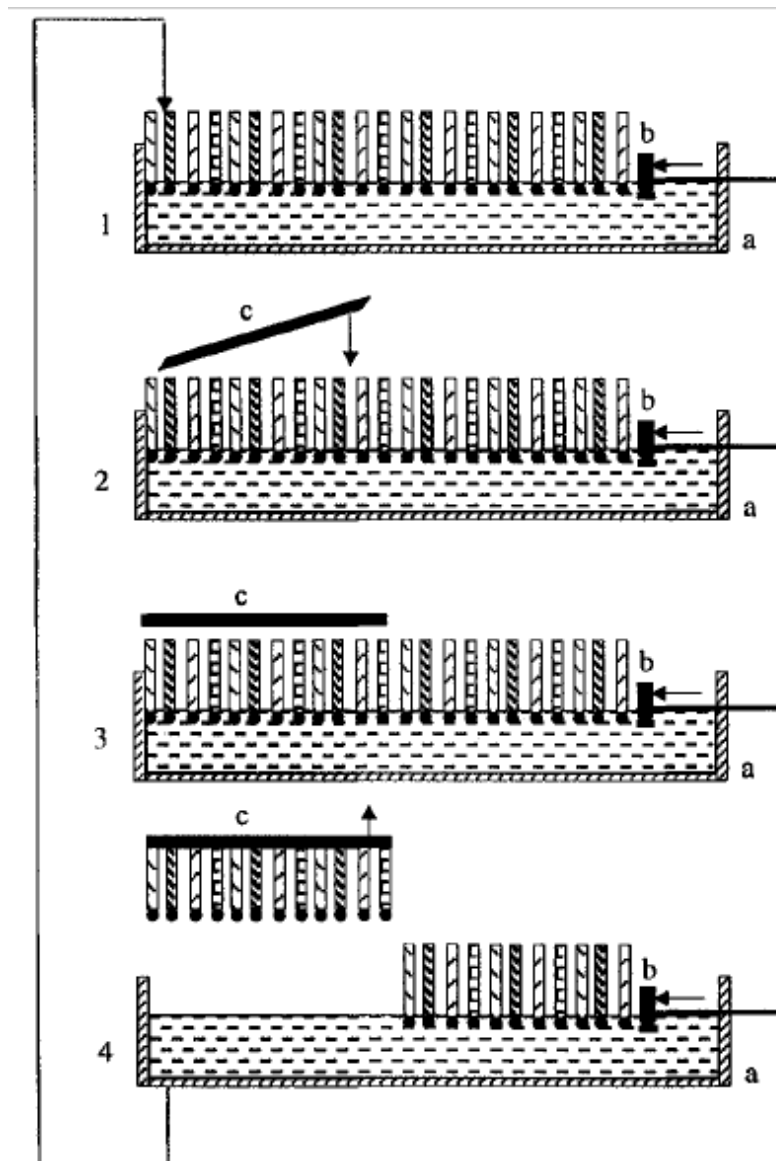
Повеќеслојни филмови може да бидат добиени само со повторување на процесот. На слика 4.25 е прикажана дебелината на филмот која пропорционално се зголемува со зголемувањето на бројот на слоеви [64].



Слика 5.25 Дебелината на филмот пропорционално се зголемува со бројот на слоевите [64].

Друг метод за креирање LB повеќеслојна структура е хоризонтално подигнување, кое, исто така, се нарекува Шеферов (Schaefer) метод. Шеферовиот метод е корисен за таложење многу крути филмови. Во овој метод, како што е скицирано на слика 4.26,

првин е формиран компресиран монслој на меѓуфазната граница вода–воздух, а рамен супстрат е сместен хоризонтално на монслојниот филм. Кога супстратот е подигнат и одвоен од водената површина, монслојот е преместен на супстратот.



Слика 4.26 Шеферовиот метод е корисен за таложење многу ригидни филмови, со кој, првин е формиран компресиран монслој на меѓуфазната граница вода–воздух, а рамен супстрат е сместен хоризонтално на монслојниот филм.

Термичката стабилност и промената ред–неред се две важни прашања за секоја практична примена на LB филмови. Иако се извршени многу истражувања во последните две декади, многу прашања остануваат нерешени и нашето разбирање за структурите и стабилноста на LB филмовите сè уште е многу ограничено.

Самосоединувањето и LB техниката нудат можност за дизајнирање и конструирање стабилни органски суперрешетки. На пример, SA може да се примени за

да се соединат електрон донор и електрон акцептор групи, одвоени со добро дефинирани растојанија – кои може да разменуваат електрони како резултат на оптичка ексцитација (побудување). Ова може да дозволи да се конструира, на пример, еден електронски мемориски сменски регистар базиран на реакции на молекуларен пренос на електрони [65].

#### 4.10. Електрохемиско таложење

Електрохемиското таложење или електродепозицијата претставува многу добро утврден метод за раст на тенок филм. Во претходното поглавје, дискутиравме за раст на наножици со примена на овој метод и некои основи на процесот веќе се претставени. Во овој дел, фокусот ќе ни биде на депозицијата (таложето) на филмовите. Клучните параметри во електродепозицијата на елементарни филмови може да бидат погодни групирани во термодинамички и кинетички разгледувања.

Како што беше дискутирано во претходната поглавје, електрохемскиот потенцијал на една метална електрода,  $E$ , е даден со Нерстовата равенка:

$$E = E_0 + \frac{R_g T}{n_i F} \ln a_i \quad (4.38)$$

каде  $E_0$  е стандарден електроден потенцијал, или разликата на потенцијалот помеѓу електродата и растворот, кога активноста,  $a_i$ , на јоните е единица,  $F$ , е Фарадеева константа,  $R_g$ , е гасна константа и  $T$ , е температурата. Нерстовата равенка опишува рамнотежна состојба. Кога електрохемскиот потенцијал отстапува од неговата рамнотежна вредност при, на пример, примена на надворешно електрично поле, на површината на металната електрода ќе се одвива или реакција на редукција (што ќе води до таложење на цврста фаза) или реакција на оксидација (растворање на цврста фаза) сè додека не се постигне нова состојба на рамнотежа. Разликата во потенцијалот се нарекува пренапон. Внимателната контрола на пренапонот е многу важна за да се избегне електролиза на растворувачот или таложењето на примесите. Покрај тоа, треба да се обрне внимание на интеракциите на јоните на растворената супстанција  $M^{m+}$  со растворувачот, или со лигандите кои формираат комплексни соединенија. Овие интеракции и други фактори, како што е јонската сила на растворот, мора да бидат внимателно контролирани. Покрај термодинамичките, постојат многу кинетички фактори кои влијаат на таложењето на елементарни филмови. Брзината на реакцијата на пренос на електрони, т.е. оксидо-редукциската кинетика, влијае на природата и морфологијата на депозитот. Брзината на нуклеација на кристалите е функција од пренапонот, а, исто така, влијае на природата на депозитот [66]. Во случај на дифузиски-лимитирано таложење, брзината на транспорт на маса од растворените специ до површината на електродата има големо влијание врз брзината на таложење која може да се постигне. Мешањето на електролитот може да ја намали дебелината на дифузискиот слој и да фаворизира брзо таложење, но максимално стабилен раст генерално се создава

во раствори со релативно висока активност на растворената супстанција, висок дифузиески коефициент (мала вискозност на растворот) и мала брзина на раст [67]. Кинетиката на дисоцијација на солватирани или комплексни јони влијае на активноста на металниот јон на површината на електродата и може да ја лимитира брзината на таложење која може да се достигне за посакуваната морфологија на таложење.

Електродепозиција на легури и соединенија е далеку покомплексна [68]. Кај електродепозицијата на легура или соединение, рамнотежните потенцијали на компонентите на легурата или соединенијата, активностите на јоните во растворот и стабилноста на добиениот депозит се важни термодинамички разгледувања. За соединението  $M_nN_m$ , неопходните услови за да се добие истовремено таложење на два различни типа јони на катодата е:

$$E_M + \eta^m = E_N + \eta^n \quad (4.39)$$

каде  $E_M$  и  $E_N$  се соодветните рамнотежни потенцијали на  $M$  и  $N$ ,  $\eta^m$  и  $\eta^n$  се потребните пренапони за електроталожење на  $M$  и  $N$ , соодветно. Со оглед на фактот дека активностите на металите  $M$  и  $N$  во соединението или легурата се одредени со нивните концентрации во растворот и со термодинамичката стабилност на депозитот, а често варираат за време на депозицијата, многу е тешко да се контролира стохиометријата на депозитот. Притоа, контролата на јонската сила и концентрацијата на растворената супстанција се важни за униформно таложење.

За раст на филмови по пат на електродепозиција, неколку практични прашања заслужуваат кратка дискусија:

- (1) Иако често пати се користат водени раствори, исто така, се користат безводни растворувачи или растоп од соли.
- (2) Електроспроводноста на депозитот мора да биде доволно висока за да се овозможи таложење на последователни слоеви. Електродепозицијата затоа се применува само за раст на метални, полупроводливи и спроводливи полимерни филмови.
- (3) Депозиција може да се постигне при константна струја или константен потенцијал, или на други начини, како што е пулсирачка струја или пулсирачки напон.
- (4) Може да се примени дополнителна обработка за да се подобрат карактеристиките на депозитот.

## 4.11. Сол–гел филмови

Сол–гел процесот широко се користи за синтеза на неоргански и органско–неоргански хибридни материјали и е соодветен за добивање наночестички, нанопрачки, тенки филмови и монолити. Во претходните поглавја дискутиравме за произведување на наночестички и нанопрачки со помош на сол–гел процес. Општото запознавање со

сол–гел процесот беше прикажано во поглавје 2. Сол–гел методите за оксидни превлекувања се разгледани од страна на Францис (Francis) [69]. Овде нашата дискусија ќе ја фокусираме само на фундаментите и методите на формирање на сол–гел тенки филмови. Пред сол–гел промената или гелирање, сол-фазата претставува високоразблажена суспензија од нанокластери во растворувач, а типичните сол–гел филмови се направени со обложување на сол-фази на супстрати. Иако на располагање се дваесетина методи за нанесување течни превлекувања на супстрати, најдобриот избор зависи од неколку фактори во кои спаѓаат вискозноста на растворот, бараната дебелина на превлеката и брзината на обложување на превлеката [70]. Најчесто користени методи за таложување на сол–гел филмови се spin-coating (превлекување со ротирање на супстратот) и dip-coating (превлекување со потопување/вронување), иако, исто така, се користи распрскување и ултразвучно атомизирачко распрскување, исто така, се користат спреј и ултразвучно атомизирачко распрскување.

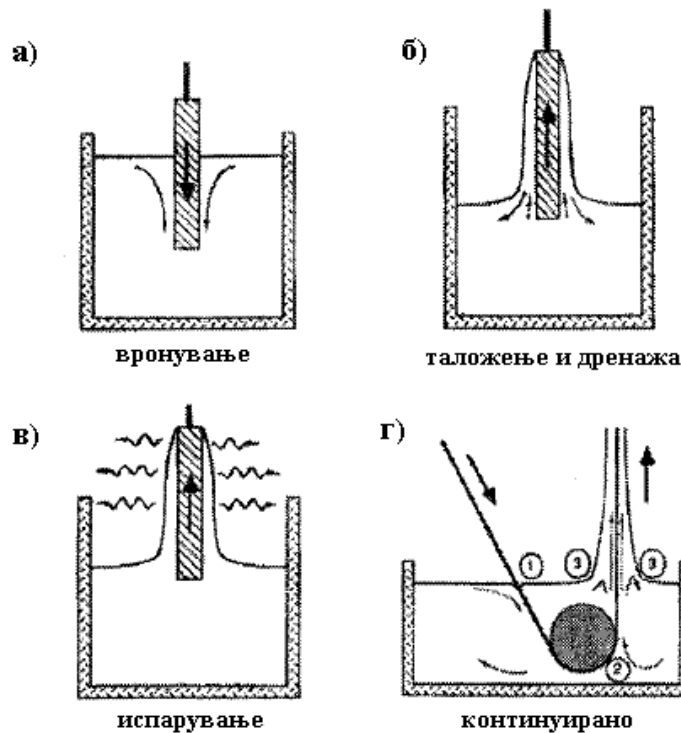
Кај превлекувањето со вронување (dip-coating), супстратот се вронува/потопува во раствор и се подига при константна брзина. Како што се подига супстратот нагоре, се повлекува и слој од растворот, па комбинацијата од вискозната сила на влечење (триење) и гравитационата сила ја детерминира дебелината на филмот,  $H$  [71]:

$$H = c_1 \left( \frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.40)$$

каде  $\eta$  е вискозноста,  $U_0$  е брзината на подигнување,  $\rho$  е густината на сол-фазата која служи за превлекување и  $c_1$  е константа. На слика 4.27 се илустрирани разни етапи од процесот на превлекување со потопување [72]. Треба да се напомене дека равенството не важи за испарување на растворувачи и континуирана кондензација помеѓу нанокластери кои се диспергирани во сол-фазата, како што е прикажано на слика 4.28 [73].

Меѓутоа, врската помеѓу дебелината и варијаблите на превлеката (премазот) се исти и се потврдени со експерименталните резултати, но константата на пропорционалност е различна. Дебелината на филмот добиен со превлекување со вронување обично е во опсег од 50 до 500 nm, иако се прикажани и потенки филмови од ~8 nm по превлека [74,75].

Превлекување со ротирање на супстратот рутински се користи во микроелектрониката за депозиција на фотоотпорници и специјални полимери и тие се добро проучени [76,77].



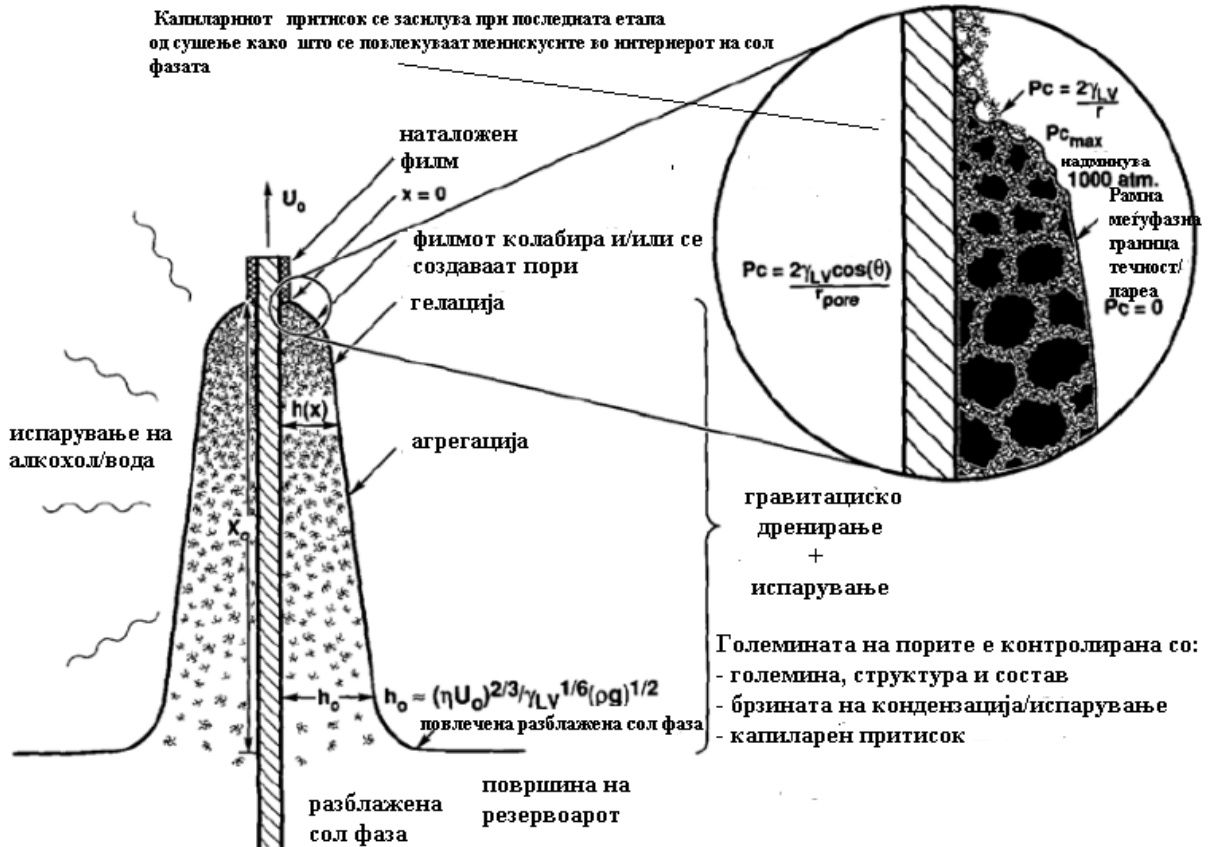
Слика 4.27      Етапи при процесот на превлекување со вронување: (а–в) серија и д) продолжување (континуирано) [72].

Вообичаеното превлекување со ротирање на супстратот се состои од четири етапи: нанесување на растворот или сол-фазата на центарот од супстратот, ротирање на супстратот (spin-up), (spin-off) и испарување. По нанесување на течноста врз супстратот, центрифугалните сили ја придвижуваат течноста низ супстратот (spin-up). Вишокот на течност го напушта супстратот за време на (spin-off). Кога протокот во тенката превлека веќе е невозможен, процесот на испарување ја презема улогата за понатамошно намалување на дебелината на филмот. Едноличен филм може да се добие кога вискозноста на течноста не е зависна од брзината на смолкнување (т.е., Њутнов) и брзината на испарување е независна од позицијата. Дебелината на филмот кој е добиен со превлекување со ротирање на супстратот,  $H$ , е дадена со равенството [78]:

$$H = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right) \quad (4.41)$$

каде  $\rho_A$  е масата на испарливиот растворувач по единица волумен,  $\rho_A^0$  е неговиот почетен волумен,  $\omega$  е аголната брзина,  $\eta$  е вискозноста на течноста и  $e$  претставува брзина на испарување, што е поврзана со коефициентот на транспорт на маса. Од равенството е јасно дека дебелината на филмот може да биде контролирана со приспособување на својствата на растворот и условите на таложеење.

## СОЛ - ГЕЛ ПРЕВЛЕКУВАЊЕ СО ВРОНУВАЊЕ



Слика 5.28 Шематски приказ на конкурентни процеси на испарување на растворувачи и континуирана кондензација помеѓу нанокластери кои се диспергирани во сол-фазата за време на превлекување со вронување [C.J.Brinker and A.J. Hurd, *J Phys. III (Fr.)* 4, 123 1 (1994)].

Во процесот на креирање сол-гел превлекувања, отстранувањето на растворувачот или сушењето на превлеката продолжува истовремено со континуираната кондензација и солидификација на гел мрежата. Конкурентните процеси водат до капиларен притисок и напрегање кое е предизвикано од принудното собирање, што доведува до колапс на порозната гел структура и, исто така, може да доведат до формирање пренатини во добиените филмови. Брзината на сушење игра многу важна улога во развојот на напрегања и формирањето на пренатини особено во подоцнежните етапи и зависи од брзината при која растворувачот или испарливите компоненти дифундираат до слободната површина на превлеката и од брзината при која пареата се одведува во гасната фаза.

Напрегањето се јавува за време на сушењето на стврднатата превлека поради принудно собирање. Губитокот на растворувачот по стврднувањето е вообичаен извор на напрегање во полимерни превлекувања добиени од леан растворувач и Крол (Croll) таквото напрегање го дефинира како [79,80]:

$$\sigma = \frac{E(\sigma)(\phi_s - \phi_r)}{(1-\nu)3(1-\phi_r)} \quad (4.35)$$

каде  $E(\sigma)$  е нелинеарен модул на еластичност и  $\nu$  е Поасонов коефициент на превлеката,  $\phi_s$  и  $\phi_r$  се волуменските фракции на растворувачот при солидификацијата и остатокот по сушењето, соодветно. Односот покажува дека содржината на растворувачот при солидификација треба да биде минимизирана за да се намали напрегањето во превлеката. При формирањето на сол–гел превлека, многу е важно да се лимитира брзината на реакција на кондензацијата за време на отстранување на растворувачот по сушењето, така што волуменската фракција на растворувачот ќе биде мала при солидификацијата. За да се намали напрегањето, материјалот може да се интерно да се опушти со движење на молекулите или може да се деформира. Внатрешното опуштање забавува како што материјалот се доближува до еластично тврдо тело и деформацијата е ограничена со прилепувањето со супстратот. Поради намалувањето без напрегање за време на солидификацијата и поради тоа што прилепувањето за супстратот го ограничува собирањето во превлеката во правец на нејзината дебелина, доаѓа до затегнувачки напрегања во рамнината. Прснатините се друга форма на опуштање од напрегањето. За сол–гел превлеките, формирањето на прснатини ја лимитира дебелината на превлеката обично за помалку од 1 микрон ( $1 \mu\text{m}$ ). Критичната дебелина на превлеката,  $T_c$ , е дефинирана како [81,82]:

$$T_c = \frac{EG_c}{A\sigma^2} \quad (4.36)$$

каде  $E$  е Јунговиот модул на еластичност на филмот,  $A$  е бездимензионална константа на пропорционалност и  $G_c$  е потребната енергија за да се формираат две нови површински прснатини. Концептот на критична дебелина е поддржан со експериментални извештаи. На пример, критична дебелина од 600 nm е објавена во сол–гел филм од цериум (IV) оксид ( $\text{CeO}_2$ ), а прснатини се формирани над оваа дебелина.

Исто така, треба да се напомене дека сол–гел превлеките вообичаено се порозни и аморфни. За многу примени, потребно е последователно термичко третирање за да се постигне потполна густина и да се претвори аморфната структура во кристална структура. Нескладните коефициенти на термичка експанзија на сол–гел превлеката и супстратите се уште еден важен причинител на напрегање и заостанатите напрегања во сол–гел превлеките може да достигнат вредност до 350 МПа [83].

Органско-неорганските хибриди се нов тип материјали, кои не се присутни во природата и сол–гел постапката е задолжителен пат за нивно создавање. Органските и неорганските компоненти може да се мешаат меѓусебно на нанометарска скала. Во зависност од интеракцијата помеѓу органските и неорганските компоненти, хибридите се делат во две класи: (1) хибриди кои се состојат од органски молекули, олигомери или полимери со мала молекуларна маса вградени во неорганска матрица на која се држат со помош на слаба водородна врска или Ван дер Валсова сила и (2) и оние, чии органски и неоргански компоненти се врзани едни со други со силни ковалентни или парцијално ковалентни хемиски врски. Органската компонента може значително да ги модифицира механичките својства на неорганските компоненти [84]. Порозноста, исто така, може да биде контролирана, како и хидрофилната и хидрофобната рамнотежа [85]. Може да



бидат приспособени хибриди со нови оптички или електрични својства [86,88]. Некои хибриди може да прикажат нови електрохемиски реакции, како и посебни хемиски или биохемиски реактивности [89,90].

Порозноста е уште едно важно својство на сол–гел филмот. Иако за многу примени, термичкото третирање на покачени температури се употребува за да се отстрани порозноста, наследната порозност го оспособува сол–гел филмот за многу апликации, како што се матрица на катализатор, домаќин на чувствителни органски или биокомпоненти, електроди за соларни ќелии. Самата порозност, исто така, дава други уникатни физички својства, како што е ниска диелектрична константа, слаба термичка спроводливост итн. Органските молекули, како што се сурфактантите и диблок полимерите, се користат за формирање шаблони при синтеза на подредени мезопорозни материјали, кои ќе бидат друг предмет на дискусија во следното поглавје.

Постојат многу други методи на хемиско таложење од раствор (CSD). Фундаментите кои беа дискутирани погоре главно се применливи и за другите CSD методи. На пример, конкурентните процеси за време на сушењето, развојот на напрегања и формирањето прснатини се слични како оние кај сол–гел филмовите.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bloem, *Proc. Seventh Conference on CVD*, eds. T.O. Sedgwick and H. Lydtin, (ECS, PV 79-3)p.41, 1979.
2. A. Roth, *Vacuum Technology*, North-Holland, Amsterdam, 1976.
3. M. Faraday, *Phil. Trans.* 147, 145 (1 857).
4. L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall, London, 1957.
5. M.A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy-Fundamentals and Current Status*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
6. E. Kasper and J.C. Bean (eds.), *Silicon-Molecular Beam Epitaxy I and II*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988.
7. E.H.C. Parker (ed.), *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum Press, NY, 1985.
8. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
9. J.A. Mucha and D.W. Hess, in *Introduction to Micmlithography*, eds. L.F. Thompson, C.G. Willson, and M.J. Bowden, The American Chemical Society, Washington, DC, p. 215, 1983.
10. K.F. Jensen and W. Kern, in *Thin Film Processes II*, eds. J.L. Vossen and W. Kern, Academic Press, San Diego, CA, 1991.
11. K.L. Choy, *Prog. Muter: Sci.* 48, 57 (2003).
12. P. Ser, P. Kalck, and R. Feurer, *Chem. Rev.* 102,3085 (2002).
13. N. Goldsmith and W. Kern, *RCA Rev.* 28, 153 (1967).
14. R. Rosler, *Solid State Technol.* 20, 63 (1977).
15. E. Sirtl, L.P. Hunt, and D.H. Sawyer, *J Electrochem. SOC.* 121,919 (1974).
16. W. Kern, in *Microelectronic Materials and Processes*, ed. R.A. Levy, Kluwer, Boston, MA, 1989.
17. A.C. Adams, in *VLSI Technology*, 2nd edition, S.M. Sze, McGraw-Hill, NY, 1988.
18. S.M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, John Wiley and Sons, NY, 1985.
19. J.J. Hajjar, R. Reif, and D. Adler, *J Electronic Mate.:* 15, 279 (1986).
20. R.D. Dupuis, *Science* 226, 623 (1984).
21. G.B. Stringfellow, *Organo Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press,

- 1989.
22. R.M. Osgood and H.H. Gilgen, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15, 549 (1985).
  23. R.L. Abber, in *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, ed. K.K. Shuegraf, Noyes, Park Ridge, NJ. 1988.
  24. L.D. McMillan, C.A. de Araujo, J.D. Cuchlaro, M.C. Scott, and J.F. Scott, *Integ. Ferroelec.* 2, 351(1992).
  25. C.F. Xia, T.L. Ward, and I. Atanasova, *J. Mater. Res.* 13, 173 (1998).
  26. P.C. Van Buskirk, J.F. Roeder, and S. Bilodeau, *Integ. Ferroelec.* 10, 9 (1995).
  27. A.O. Isenberg, in *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, eds. J.D.E. McIntyre, S. Srinivasan, and F.G. Will, *Electrochem. SOC. Proc.* 77-86, 572 (1977).
  28. M.F. Carolan and J.M. Michaels, *Solid State Ionics* 25, 207 (1987).
  29. Y.S. Lin, L.G.J. de Haart, K.J. de Vries, and A.J. Burggraaf, *J. Electrochem. SOC.* 137,
  30. G.Z. Cao, H.W. Brinkman, J. Meijerink, K.J. de Vries, and A.J. Burggraaf, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2201 (1993)
  31. W.V. Kotlensky, *Chem. Phys. Carbon* 9, 173 (1973).
  32. P. Delhaes, in *Proc. Fourteenth Conf: Chemical Vapor Deposition, Electrochem. SOC. Proc.* 97-25, 486 (1997)
  33. R. Berman, in *Physical Properties of Diamond*, ed. R. Berman, Clarendon Press, Oxford, p. 371, 1965.
  34. H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, and R.H. Wentorf, *Nature* 184, 1094 (1959).
  35. J. Wilks and E. Wilks, *Properties and Applications of Diamonds*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991.
  36. J.E. Butler and D.G. Goodwin, in *Properties, Growth and Applications of Diamond*, eds. M.H. Nazare and A.J. Neves, INSPEC, London, p. 262, 2001.
  37. M. Ritala and M. Leskela, in *Handbook of Thin Film Materials, 61. 1: Deposition and Processing of Thin Films*, ed. H.S. Nalwa, Academic Press, San Diego, CA, pp. 103, 2002.
  38. M. Ritala and M. Leskela, *Nanotechnology* 10, 19 (1999).
  39. T. Suntola and J. Antson, US Patent No. 4,058,430, 1977.
  40. P. Allen, M. Juppo, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, and M. Leskela, *J. Electrochem. SOC.* 148, G566 (2001).

41. K. Kukli, J. Ihanus, M. Ritala, and M. Leskela, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3737 (1996).
42. T. Suntola and M. Simpson (eds.), *Atomic Layer Epitaxy*, Blackie, London, 1990.
43. A.I. Kingon, J.P. Maria, and S.K. Streiffer, *Nature* 406, 1032 (2000).
44. D. Hausmann, J. Becker, S. Wang, and R.G. Gordon, *Science* 298,402 (2002).
45. L. Esaki, in *Symp. Recent Topics in Semiconductor Physics*, eds. H. Kamimura and Y. Toyozawa, World Sscientific, Singapore, 1982
46. L. Esaki and R. Tsu, *IBMJ Res. Dev.* 14, 61 (1970).
47. K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Science* 300, 1269 (2003).
48. W.C. Bigelow, D.L. Pickett, and W.A. Zisman, *J Colloid Interface Sci.* 1,513 (1 946).
49. W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.* 43, 1 (1964).
50. R. Maoz and J. Sagiv, *Langmuir* 3, 1045 (1987).
51. L. Netzer and J. Sagiv, *J. Am. Chem. SOC.* 105, 674 (1983).
52. N. Tillman, A. Ulman, and T.L. Penner, *Langmuir* 5, 101 (1 989).
53. I. Rubinstein, S. Teinberg, Y. Tor, A. Shanzer, and J. Sagiv, *Nature* 332,426 (1988).
54. G.M. Whitesides and P.E. Laibinis, *Langmuir* 6, 87 (1990).
55. A. Ulman, *J Muter. Ed.* 11,205 (1989).
56. L.C.F. Blackman, M.J.S. Dewar, and H. Hampson, *J. Appf. Chem.* 7, 160 (1957).
57. E.B. Troughton, C.D. Bain, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, D.L. Allara, and M.D.Porter, *Langmuir* 4, 365 (1988).
58. R.G. Nuzzo, F.A. Fusco, and D.L. Allara, *J Am. Chem. SOC.* 109,2358 (1987).
59. H. Ogawa, T. Chihara, and K. Taya, *J. Am. Chem. SOC.* 107, 1365 (1985).
60. N.E. Schlotter, M.D. Porter, T.B. Bright, and D.L. Allara, *Chem. Phys. Lett.* 132, 93 (1986)
61. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, CA, 1991.
62. G.L. Gaines, *Insoluble Monolayers Liquid-Gas Interfaces*, Interscience, NY, 1966.
63. N.K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd edition, Oxford University Press, London, 1941.
64. N. Tillman, A. Ulman, and T.L. Penner, *Langmuir* 5, 101 (1989).
65. J.J. Hopfield, J.N. Onuchic, and D.N. Beratan, *Science* 241, 817 (1988).
66. E.B. Budevski, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, eds. B.E. Conway, J. O'M. Bockris, and E. Yeagers, S.U.M. Khan and R.E. White, Plenum, NY, p. 399, 1983.

67. D. Elwell, *J. Cryst. Growth* 52, 741 (1981).
68. A.R. Despic, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, eds. B.E. Conway, J. O'M. Bockris, and E. Yeagers, S.U.M. Khan and R.E. White, Plenum, NY, p, 451, 1983.
69. L.F. Francis, *Muter: Manufac. Proc.* 12, 963 (1997).
70. E.D. Cohen, in *Modern Coating and Drying Technology*, eds. E.D. Cohen and E.B. Cutoff, VCH, NY, p.1, 1992.
71. R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, and W.L. Wilkinson, *Chem. Eng. Sci.* 29,389 (1974).
72. L.E. Scriven, in *Better Ceramics Through Chemistry I ff*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, The Materials Research Society, Pittsburgh, PA, p. 717, 1988.
73. C.J. Brinker and A.J. Hurd, *J. Phys. III (Fr.)* 4, 1231 (1994).
74. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, and Y. Yamamoto, *J Non-Cryst. Solids* 63, 223 (1984).
75. J.G. Cheng, X.J. Meng, J. Tang, S.L. Guo, J.H. Chu, M. Wang, H. Wang, and Z. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2616 (2000).
76. A.G. Emslie, F.T. Bonner, and G. Peck, *J Appl. Phys.* 29,858 (1958).
77. D. Meyerhofer, *J: Appl. Phys.* 49,3993 (1978).
78. D.E. Bomside, C.W. Macosko, and L.E. Scriven, *1 Imag. Technol.* 13, 122 (1987).
79. S.G. Croll, *1 Coatings Technol.* 51, 64 (1 979).
80. S.G. Croll, *J Appl. Polymer Sci.* 23,847 (1979).
81. F.F. Lange, in *Chemical Processing of Advanced Materials*, eds. L.L. Hench and J.K. West, John Wiley & Sons, New York, p. 61 1, 1992.
82. M.S. Hu, M.D. Thouless, and A.G. Evans, *Acta Metallurgica* 36, 1301 (1988).
83. T.J. Garino and M. Harrington, *Mate.: Res. SOC. Symp. Proc.* 243, 341 (1992).
84. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *A Muter: Chem.* 2, 679 (1 992).
85. K. Izumi, H. Tanaka, M. Murakami, T. Degushi, A. Morita, N. Toghe, and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids* 121, 344 (1990).
86. D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J: Phys. Chem.* 88,5956 (1984).
87. B. Dunn and J.I. Zink, *J Muter. Chem.* 1,903 (1991).
88. S.J. Kramer, M.W. Colby, J.D. Mackenzie, B.R. Mattes, and R.B. Kaner, in *Chemical Processing of Advanced Materials*, eds. L.L. Hench and J.K. West, Wiley, New York, p. 737, 1992.
89. L.M. Ellerby, C.R. Nishida, F. Nishida, S.A. Yamanaka, B. Dunn, J.S. Valentine, and J.I. Zink, *Science* 255, 1 1 13 (1992).

90. F. Audebert, C. Demaille, and C. Sanchez, *Chem. Mater* 5,911 (1993).
91. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
92. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, University of Washington, USA, Imperial College Press, 2004.

# Поглавје 5

## ЈАГЛЕРОДНИ НАНОСТРУКТУРИ

Во претходните поглавја се запознавме со основите и општите методи за синтеза и производство на различни наноструктури и наноматеријали, вклучително наночестички, наножици и тенки филмови. Сепак, постојат голем број други важни наноматеријали што не се вклучени во овие дискусии, бидејќи нивните синтези се уникатни и тешки да се групираат во претходните поглавја. Примери за такви наноматеријали се јаглеродните наноцевки и графенот. Во ова поглавје, ќе бидат претставени основите на процесите на синтеза на овие специјални наноматеријали. Овие наноматеријали се уникатни, не постојат во природата, и се навистина „човечки“ од релативно неодамна. Според тоа, краток вовед во материјалите, како што се нивните посебни структури и својства, се, исто така, предмет на дискусија во ова поглавје.

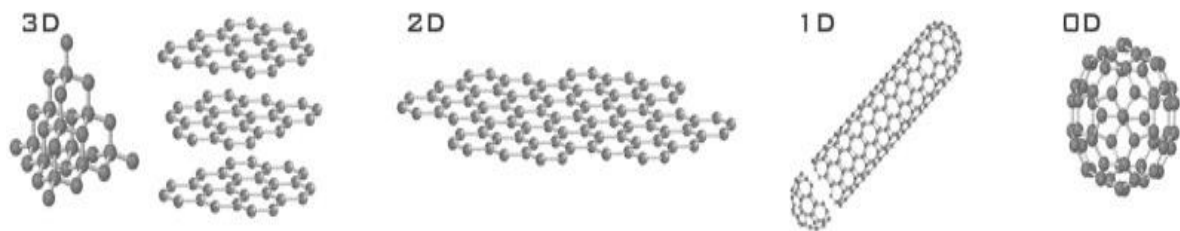
### 5.1. Графен

*Графенот претставува единствена атомска рамнина на графитот, која е доволно изолирана од својата средина за да се смета како независна.*

Бидејќи графенот претставува основна градбена единица на графитот, а тој, пак, претставува алотропска модификација на јаглеродот, најпрво треба да се кажат неколку зборови за овој хемиски елемент.

Елементарниот јаглерод формира повеќе алотропски модификации. Најпознати алотропски модификации на јаглеродот се дијамантот и графитот. Во последните триесеттина години се откриени и останатите алотропски модификации, како што се фулерените [1] и јаглеродните наноцевки [2]. Помеѓу 3-D дијамант и графит и 1-D јаглеродни наноцевки, недостасувала 2-D форма на јаглеродот. Оваа форма Мурас (Mouras) [3] ја нарекол графен уште пред да биде откриена. Пиерс (Peierls) [4], Ландау

(Landau) [5] и Мермин (Mermin) [6] тврделе дека 2-D кристалите се термодинамички нестабилни и како такви тие не може да егзистираат во амбиентални услови. Нивната теорија се базира на фактот што различните придонеси на термичките флуктуации во кристални решетки со мали димензии ќе доведат до такви поместувања споредливи дури и со меѓуатомските растојанија и тие ќе станат нестабилни. Ова го потврдиле и Катснелсон (Katsnelson) и Зинке-Алманг (Zinke-Allmang) [7, 8] со експерименти кои ги вршеле на тенки филмови. Тие увиделе дека со намалување на нивната дебелина доаѓа до намалување на температурата на топење. При дебелина од 10 до 15 атомски слоја, овие филмови се веќе нестабилни и се распаѓаат на мали островчиња. Графенот е еден од материјалите кој најмногу е проучуван теоретски, а, исто така, правени се и многу големи обиди за негово добивање, меѓутоа тоа било неуспешно. Поради сите овие факти научниците сметале дека 2-D кристалите не може да постојат како самостојни, туку само како основна градбена единица на 1-D и 3-D материјалите. На слика 5.1 се претставени алотропските модификации на јаглеродот.



**Слика 5.1 Структура на јаглеродот: 3-D (дијамант и графит), 2-D (графен), 1-D (наноцевче), 0-D (фулерен)**

Во 2004 година на универзитетот во Манчестер, Велика Британија, група од физичари предводени од Геим (Geim) и Новоселов (Novoselov) [9], дошле до големо откритие во областа на материјалите. Имено, користејќи едноставен метод со микромеханичко цепање на графит, тие успеале да го добијат графенот. Со ова откритие настанала вистинска револуција во областа на материјалите, особено кај наноструктурите и тоа со себе повлекло голем број научни истражувања.

Со откривањето на графенот, тврдењата на Пиерлс (Peierls), Ландау (Landau) и Мермин (Mermin) биле побиени, а концептите на класичната физика биле променети [4-6]. Ова, исто така, довело и до голем развој во областа на технологијата и нанотехнологијата, за што сведочи и енормниот број научни трудови објавени од тогаш до денес. Во табела 5.1 се наведени некои карактеристики на јаглеродните наноструктури.



**Табела 5.1 Некои карактеристики на јаглеродните наноструктури**

Димензија	0-D	1-D	2-D	3-D
Изомер	C <sub>60</sub> - фулерен	Наноцевка (карбин)	Графит (влакно)	Дијамант (аморфен)
Хибридизација	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> (sp)	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
Густина (g/cm <sup>3</sup> )	1.72	1.2-2.0 2.68-3.13	2.26 ~ 2	3.515 2-3
Должина на врските (Å)	1.4 (C=C) 1.46 (C-C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C) 1.44 (C-C)	1.54 (C-C)
Електронски својства	Полупроводник E <sub>g</sub> = 1.9 eV	Метал или полупроводник	Полуметал	Изолятор E <sub>g</sub> = 5,47 eV

### 5.1.1. Структура на графенот

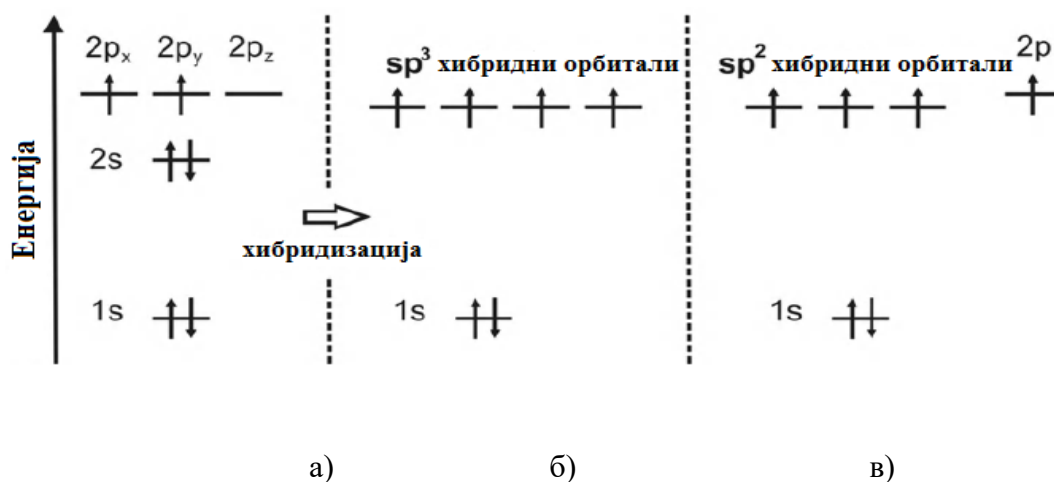
Структурата на графенот наједноставно може да се објасни преку теоријата на хибридизација, која настанува при формирање врски помеѓу јаглеродните атоми. Електронската структурна конфигурација на јаглеродот е  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Во p-орбиталата електроните се распоредени во две од трите различни енергетски нивоа. Еден електрон е распределен во  $p_x$ -енергетското ниво, додека вториот електрон е распределен во  $p_y$ -енергетското ниво, а третото енергетско ниво  $p_z$  е празно и има можност да прими 2 слободни електрона. Кога јаглеродот се наоѓа во возбудена состојба, тој има можност да ги испушти електроните од 2s-орбиталата, при што во зависност од соединението кое што се добива може да се формираат различни хемиски врски ( $\sigma$  или  $\pi$ -врски). При создавање хемиски врски помеѓу јаглеродните атоми, најчесто настанува  $sp^2$  или  $sp^3$  хибридизација [10].

При формирање врски помеѓу два јаглеродни атома, еден од 2s-електроните преминува во празната  $p_z$ -орбитала, при што доаѓа до хибридизација на електронските

орбитали. При одредени услови, во случај кога доаѓа до формирање дијамантска структура,  $2s$ -енергетското ниво хибридува со трите  $2p$ -орбитали и се формираат четири  $sp^3$ -орбитали (слика 5.2а). Овие четири  $sp^3$ -орбитали меѓусебно се одбиваат, а енергијата на одбивање помеѓу секоја е еднаква. Аголот помеѓу секоја од орбиталите изнесува  $109.5^\circ$  поради што тоа тие се распоредуваат во замислена тетраедарска структура (слика 5.3а). При преклопување на  $sp^3$ -орбиталите од два јаглеродни атома, доаѓа до формирање четири  $\sigma$ -врски [11]. Поради големата енергија на соединување на C–C врските, дијамантската структура има многу голема тврдина.

При формирање графит, исто така, настанува преминување на еден од двата јаглеродни атоми во  $2p$ -орбиталата, меѓутоа само две од трите  $2p$ -орбитали земаат учество во хибридизацијата. На овој начин се формираат три  $sp^2$ -орбитали (слика 5.2 - б) кои лежат на иста рамнина и формираат планарна структура (слика 5.3 - б). Овие  $sp^2$ -орбитали помеѓу себе зафаќаат агол од  $120^\circ$  во рамнината, поради што се добива хексагонална структура. Останатата  $2p$ -орбитала е поставена нормално во однос на трите хибридувани  $sp^2$ -орбитали под и над рамнината. Со странично преклопување на  $2p$ -орбиталите од другите јаглеродни атоми, со образуваат  $\pi$ -врски.

Поради ова при настанување на  $sp^2$  хибридизација се формираат една двојна врска помеѓу  $\pi$  и  $\sigma$ -орбиталите, а останатите две  $\sigma$ -орбитали образуваат единечни врски [11].



Слика 5.2. Дијаграм на атомските орбитали на јаглеродниот атом. а) нормална состојба; б)  $sp^3$  – хибридувана состојба како во дијамантот; в)  $sp^2$ – хибридувани како во графитот и графенот

Двојната врска создадена кај графитната структура е многу појака од единечната врска кај дијамантската структура. Енергијата потребна за раскинување на двојната врска изнесува  $615 \text{ kJ/mol}$  за разлика од онаа потребна за раскинување на единечната врска која изнесува  $345 \text{ kJ/mol}$ . Меѓутоа, создадените  $\pi$ -врски помеѓу  $p$ -орбиталите имаат многу помала енергија на раскинување на врските, со што може лесно да дојде до одделување на графенските слоеви токму по самите рамнини [10]. Поради фактот што

двојната врска е присутна во графенот, може да се каже дека графенот поседува подобри механички својства и од дијамантот, кој до 2005 година беше познат како најтврд материјал.

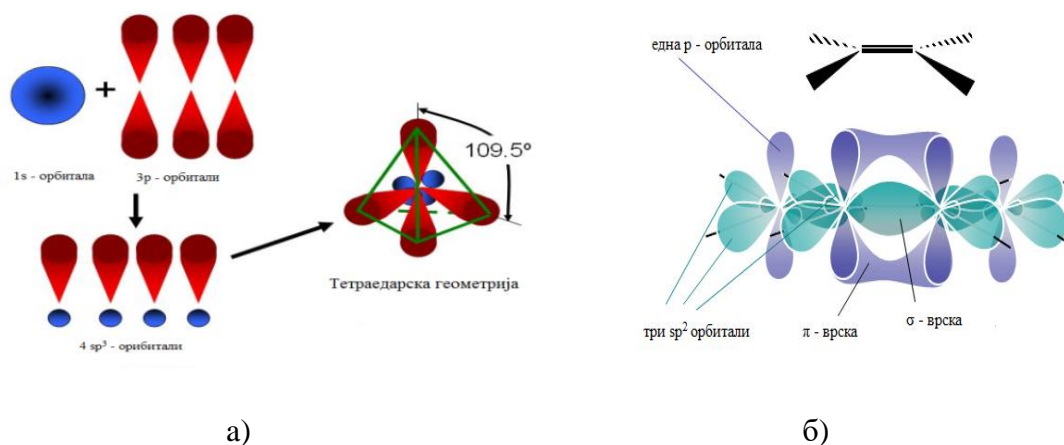
Параметарот на кристалната решетка кај графенот изнесува:

$$a = \sqrt{3 \cdot a_0} \quad (5.1)$$

каде  $a_0$  е меѓуатомското растојание помеѓу два јаглеродни атома и изнесува 0,142 nm. Кај повеќеслоен графен, меѓурамнинското растојание помеѓу две графенски рамнини изнесува 0,335 nm [12]. На слика 5.4 а е претставена структурата на графенот во реален простор, а со сива боја е претставена неговата единечна ќелија.

Единечната ќелија на графенот е ромбоидна со два јаглеродни атома (А и В) на основата и може да се прикаже во реални декартови координати со вектори  $a_1$  и  $a_2$  [12], кои може да се претстават како:

$$a_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}a/2 \\ a/2 \end{pmatrix} \text{ и } a_2 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}a/2 \\ -a/2 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

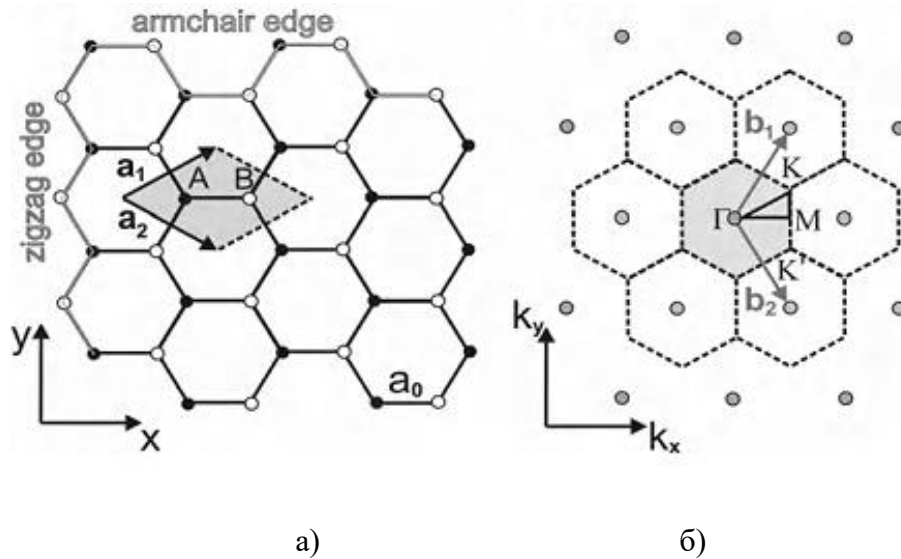


**Слика 5.3.** Видови хибридизација кај јаглеродниот атом. а)  $sp^3$  хибридизација; б)  $sp^2$  хибридизација

На слика 5.4 б е претставена реципрочната кристална решетка на графенот (испрекинати линии), а со сива боја е означена првата Брилуенова зона. Реципрочните вектори на основата може да се претстават како:

$$b_1 = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \text{ и } b_2 = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ -2\pi/a \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

а од овде следува дека константата на реципрочната решетка е  $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ .



Слика 5.4. Кристална структура на графен

Реципрочната решетка е многу корисна при опишување на дифракционите податоци. Таа претставува збир од точки, каде што секоја точка одговара на точно определени рамнини во кристалите. Оваа решетка, исто така, е многу корисна за опишување на електронската структура на материјалите.

K и K' се многу важни точки кои уште се наречени и Диракови (Dirac) точки. Тие може да се претстават како [13]:

$$K = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ 2\pi/3a \end{pmatrix} \text{ и } K' = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3}a \\ -2\pi/3a \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

Бидејќи графенот е полупроводник со нула празнини, спроводливите и валентните врски се спојуваат во Дираковите точки, од што настанува линеарна дисперзија. Густината на електроните во Дираковите точки е нула [14]. Оваа поставеност на точките дава уникатни својства за транспортот на носителите на електрицитет во графенот и доведува до екстремно висока внатрешна подвижност на електроните [14,15].

### 5.1.2. Својства на графенот

Графенот е материјал кој поседува својства што досега не ги поседувал ниту еден познат материјал. Тој се класифицира како материјал со најголема тврдина и цврстина, а воедно е многу флексибилен. Тој е материјал со најголема електрична спроводливост, материјал со најголема внатрешна подвижност на електроните, материјал со многу

голема топлинска спроводливост, материјал кој е речиси транспарентен. Својствата на графенот се уникатни кога станува збор за еднослоен графен без дефекти. Меѓутоа во структурата може да се јават тополошки дефекти (присуство на пентагони, хептагони и нивни комбинации), појава на вакансии, присуство на вклучоци од други атоми итн. кои може да влијаат негативно врз својствата на графенот [16].

#### 5.1.2.1. Електрични својства на графенот

Графенот е материјал со најголема електрична спроводливост од сите досега познати материјали. Неговата голема спроводливост се должи на самата природа на јаглеродниот атом и на кристалната структура на графенот. Јаглеродниот атом има четири валентни електрони. Секој јаглероден атом во графенот е поврзан со три други јаглеродни атоми, кои заедно лежат во иста рамнина. Тоа значи дека три од овие валентни електрони учествуваат во градење на хемиските врски во графенската структура, додека четвртиот електрон останува слободен. Овој слободен електрон уште се нарекува и  $\pi$ -електрон, бидејќи се наоѓа во  $\pi$ -орбиталата. Тој се локализира нормално над и под графенската рамнина и претставува носител на електрицитет во графенот. Во основа, електричните својства се диктирани од спроводната и валентната состојба на овие  $\pi$ -орбитали [15].

Внатрешната подвижност на електроните во графенот е многу висока, со теоретски потенцијал од  $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Адам (Adam) и Актурк (Akturk) [16,17] укажале дека во однос на нивната подвижност, електроните на графенот може да бидат разгледувани како електрони без маса, или како неутрина кои имаат електричен полнеж. Овие носители на полнежи може да поминат субмикрометарски растојанија без да дојде до нивно расејување или уште познато како феномен на балистички транспорт [15-17].

Графенот има електрична отпорност од  $1 \cdot 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ , што го прави материјал со најголема електрична спроводливост од сите досега познати конвенционални материјали<sup>1</sup>.

Со цел подобро да се објасни електронскиот транспорт кај графенот, најпрво треба да се објаснат структура на електронските зони, Друде моделот преку квантниот Холов ефект и Клајн тунелирањето.

#### 5.1.2.2 Структура на електронските зони кај графенот

Секој јаглероден атом во графенската решетка е поврзан со останати три јаглеродни атоми со силни ковалентни врски. Тие се познати како  $\sigma$ -врски и се формирани од електроните во  $2s$ ,  $2p_x$  и  $2p_y$ -валентните орбитали. Четвртиот валентен електрон ја зафаќа  $2p_z$ -орбиталата нормално на рамнината на која лежи графенскиот слој, и како последица на тоа, тој не е во интеракција со  $\sigma$ -електроните.  $2p_z$ -орбиталите

---

<sup>1</sup> - сè до 2005 година, среброто беше познато како материјал со најмала електрична отпорност од  $1,59 \cdot 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ .

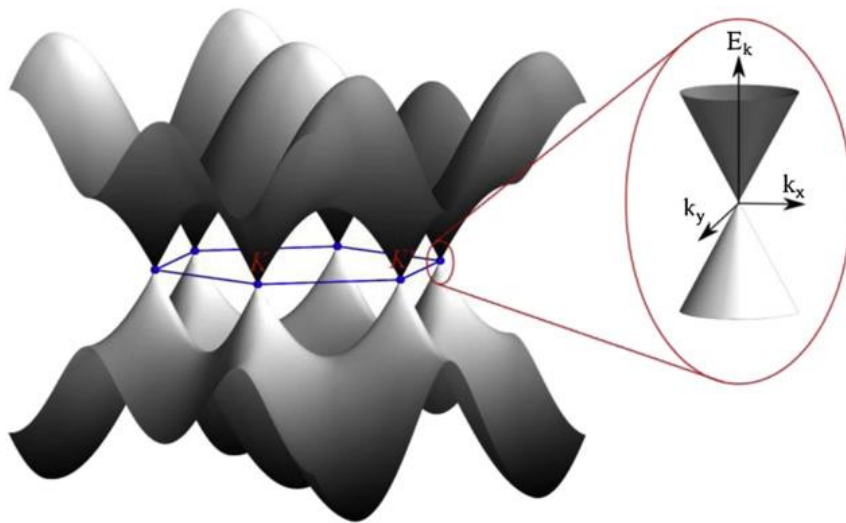
од соседните атоми се преклопуваат, при што се добиваат делокализирани  $\pi$  (окупирани и валентни) и  $\pi^*$  (неокупирани и спроводни) зони. Најголем дел од електронските својства на графенот може да бидат разбрани во однос на овие  $\pi$ -зони.

Структурата на електронските зони на монослојниот графен може да се објасни со користење на едноставниот пристап на силно врзување на најблиските соседи, земајќи предвид по еден  $\pi$ -електрон од атом. Резултантната релација на дисперзија може да биде напишана како:

$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (5.5)$$

каде  $a = \sqrt{3} a_{C-C}$ , додека  $\gamma_0$  претставува најблискиот соседен интеграл на преклопување кој има вредности помеѓу 2,5 и 3 eV [13,18].

Структурата на електронските зони на графенот пресметана со користење на равенката 5.5 е прикажана на слика 5.4.



**Слика 5.4.** Структурата на енергетките зони на графенот покажува дека спроводливите и валентните зони се сретнуваат при Дираковите точки

Валентната и спроводливата зона се сретнуваат во симетричните  $K$  и  $K'$  точки. Во чистиот (недопингуван) графен секој јаглероден атом дава еден електрон со што комплетно се пополнува валентната зона, оставајќи ја празна спроводливата зона. На такво Фермиево ниво, енергијата  $E_F$  е прецизно насочена кон место каде спроводливата и валентната зона се сретнуваат. Оваа појава е позната како Диракови точки или точки на неутрални полнежи. Овие две Диракови точки во реципрочниот простор може директно да бидат поврзани со двете реално просторни графенски субрешетки. Постојењето на  $K$  се должи на електроните на субрешетката  $A$ , а постоењето на  $K'$  поради електроните на субрешетката  $B$ . Проширувајќи ја равенката 5.5 близу до Дираковите

точки ( $K$  или  $K'$ ) се добива познатата релација на дисперзија која покажува линеарна зависност помеѓу енергијата  $E(k)$  и импулсот  $k$ :

$$E^{\pm}(k) = \hbar v_F |k - K| \quad (5.6)$$

каде  $k = (k_x, k_y)$  и  $v_F = (\sqrt{3\gamma_0 a / 2\hbar}) \approx 1 \times 10^6$  m/s. Областа од релацијата на дисперзија близу до  $K$  или  $K'$  е поврзана и покажува линеарна природа на Дираковите конуси.

Со примена на едноставниот опис на силно врзување на најблиските соседи, може да биде пресметана структурата на електронските зони. Ова во голем дел ја дефинира природата на електронскиот транспорт низ графенот [18].

### 5.1.2.3 Подвижност и густина на носителите на полнежи кај графенот

Друде модел ја дефинира спроводливоста  $\sigma$  која е обратно пропорционална на електричната отпорност  $\rho$  со помош на две важни својства на материјалот, густината на носителите на полнежи  $n$  и нивната подвижност  $\mu$ :

$$\rho^{-1} = \sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (5.7)$$

Во експериментите кои се извршени врз графенот  $n$  и  $\mu$  се добиени или од мерењата на ефектот на електричното поле или од Холловиот ефект.

Користејќи ги мерењата за ефектот на електричното поле, густината на носителите на полнежи во графенскиот примерок може да биде одредена од густината на носителите на полнежи кои се наоѓаат на површината која е индуцирана со примена на напон на портата (англ. *gate voltage*) [19]:

$$n = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot V_g}{t \cdot e} \quad (5.8)$$

$\epsilon_0$  ја претставува пропустливоста во вакуум,  $\epsilon_r$  е релативната пропустливост на диелектрикот,  $t$  е дебелината на диелектрикот, а  $e$  е електричниот полнеж на електронот. Бидејќи  $n = 0$  во Дираковата точка, какво било онечистување на примерокот ќе биде компензирано заменувајќи го  $V_g$  од равенката 5.8 со  $(V_g - V_{gD})$ , каде  $V_{gD}$  го означува напонот на портата во Дираковата точка.

Подвижноста на носителите на полнежи врз кои дејствува електричното поле,  $\mu_{FE}$  може едноставно да се добие од зависноста на напонот на портата од спроводливоста:

$$\mu_{FE} = \frac{d\sigma}{dV_g} \cdot \frac{1}{C_g} \quad (5.9)$$

каде  $\sigma$  ја означува спроводливоста на примерокот и  $C_g$  е капацитетот на портата кој може да биде одреден со равенството  $C_g = ne / (V_g - V_{gD})$  [20,21]. Треба да се напомене дека се добиени вредности за  $\mu_{FE}$  кои се поголеми од  $100000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  за графен нанесен на бор нитрид.

Преку мерење на Холовиот ефект, исто така, може да се одреди густината на носителите на полнежи и нивната подвижност. Попречната електрична отпорност  $\rho_{xy} = (W/L) \cdot (V_{26}/I_{26})$  на примерокот е мерена во присуство на магнетно поле кое се наоѓа надвор од рамнината. Густината на носителите на полнежи е дадена со:

$$n = \frac{B}{e\rho_{xy}} \quad (5.10)$$

а Холовиот коефициент е дефиниран како:

$$R_H = \frac{1}{n \cdot e} \quad (5.11)$$

Штом е позната густината на носителите на полнежи, може да се одреди и Холовата подвижност на носителите на полнежи (добиеана со помош на мерењата на Холовиот ефект)

$$\mu_H = \frac{1}{n \cdot e \cdot \rho_{xx}} \quad (5.12)$$

Измерени се вредности за Холовата подвижност во уреди во кои содржат суспендиран графен кои се поголеми од  $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  со густини на носителите на полнежи од  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  [20,22].

#### 5.1.2.4 Клајн тунелирање

Кога еден електрон ќе најде на потенцијална бариера, квантната механика (Шредингеровата равенка) докажува дека тука постои одредена можност електронот да се пробие (тунелира) низ бариерата и со можност да ја помине. Оваа можност експоненцијално опаѓа со висината и ширината на бариерата. Во случај на Дираковите честички, ситуацијата е сосема поинаква.

Кога Дираковиот електрон ќе најде на потенцијална бариера тој ќе ја пропатува потенцијалната бариера како да е електронска празнина, појавувајќи се на другата страна од бариерата повторно како електрон. Оваа појава е позната како **Клајн тунелирање**. Поради потребата за усогласување на електронските нивоа надвор од бариерата со нивоата на празнините кои се наоѓаат во бариерата, можноста за пренос се зголемува со зголемување на висината на бариерата достигнувајќи вредност од единица, за бесконечно голема бариера [23].

Откриено е дека можноста за трансмисија на електроните при нормално наидување на потенцијална бариера во графенот секогаш изнесува единица (поради однесувањето на носителите на полнежи како да се без маса и поради постоењето на псевдоспин). При агли различни од нормалното наидување, трансмисијата варира како  $\cos^2\theta$  за совршено остри бариери [24].

Клајн тунелирањето во графенот и според тоа потешкотите во ограничувањето на електроните претставуваат вистинска препрека за развојот на електроника на база на



графен. Сепак, ова отвора интересни правци за истражување на колимацијата на електроните во графенот [24,25].

При изведување експерименти со мерењата на спроводливост на *p-n-p* или *n-p-n* графенски уреди со порта на горниот дел (англ. *top gated*) забележани се знаци од Клајн тунелирање. Овие знаци покажале добро усогласување со теоретските претпоставки базирани на Клајн тунелирањето [26].

#### 5.1.2.5 Термички својства на графенот

Графенот претставува идеален термички спроводник. Кај цврстите материјали, термичката спроводливост е функција од распределбата на фононите<sup>2</sup> и на електроните. Кај металите, термичката спроводливост се препишува на големата концентрација на слободните електрони, додека кај јаглородните материјали оваа вредност зависи од фононите. Иако графитот поседува метални својства и кај него термичката спроводливост зависи од количеството на фононите (еластични бранови кои се шират во решетката). Интересно е да се каже дека термичката спроводливост кај графенот е изотропна, т.е. подеднакво распределена во сите правци. Измерена е неговата термичка спроводливост на собна температура од 5000 W/m·K. Оваа вредност е многу повисока од вредностите на останатите јаглородни структури (наноцевки, графит и дијамант). За споредба, термичката спроводливост на аморфниот јаглород изнесува приближно 0,1 W/m·K, а на дијамантот приближно 2000 W/m·K [10,17].

#### 5.1.2.6. Оптички својства на графенот

Графенот има способност да апсорбира 2,3 % од видливата светлината, т.е. има оптичка пропустливост од 97,7 %. Апсорпцијата на видливата светлина кај графенот е строго пропорционална со бројот на слоевите, што значи дека со зголемување на бројот на слоевите од графен се зголемува апсорпцијата на светлината [10].

#### 5.1.2.7. Хемиски својства на графенот

Хемиските својства на графитот се познати уште пред повеќе од 150 години. Меѓутоа, кога станува збор за графенот, произлегуваат нови правила во хемијата. Атомите на краевите од слојот на графенот се однесуваат различно во однос на оние кои се наоѓаат во внатрешноста на рамнината, поради фактот што на крајните атоми им недостигаат соседи на атоми. Секој атом кој се наоѓа на работ од графенскиот слој има една непополнета  $sp^2$ -орбитала и има можност да врзе друг елемент. Ова е најголемиот проблем кој се јавува при добивање на графенот, бидејќи е многу тешко да се добие 100 % чист графен. Поради овој факт, најчесто се врши прочистување на графенот после неговото добивање [27-29]. Графенот е релативно хемиски инертен и може да се користи

---

<sup>2</sup>Заедничките вибрации во кристалите се нарекуваат фонони и може да бидат акустични и оптички фонони. Во случај на акустични фонони, движењето на атомите во кристалната решетка во однос на нивните рамнотежни позиции е кохерентно, така што постои многу голема сличност со звучните бранови. Поради ова тие се нарекуваат акустични фонони. Акустичните фонони може да бидат лонгитудинални (надолжни) и трансверзални (попречни) и за нив најчесто се користат кратенките LA и LT. Кај оптичките фонони, движењето на атомите во кристалната решетка е надвор од фазата на движење. Тие најчесто се предизвикуваат со инфрацрвено зрачење па поради тоа се нарекуваат оптички. Кратенките за овој вид на фонони се LO и TO.

за обезбедување отпорност од оксидација на металната површина дури и по загревање до 200 °C [30]. Со таложее атоми или молекули на површината на графенот се создава допингувана (онечистена) површина и со тоа доаѓа до промена на електронските својства во однос на почетниот графен.

### 5.1.3. Површинска модификација на графен

Чистиот графен како таков е непогоден за користење за изработка на нанокompозити, поради тоа што има тенденција да се агломира. Причина за тоа е неговата многу голема површинска енергија која е резултат на големината и правилноста на честичките [31,32]. Процесот на агломерација може да се спречи со хемиска [33] и електрохемиска [34] модификација на површината на графенот. Хемиската функционализација (површинска модификација) на главниот графенски слој се постигнува со ковалентни или нековалентни методи. Ковалентната функционализација бара кинење на  $sp^2$ -врските што може да се постигне со користење широк спектар на реакции. Нековалентната функционализација се базира на Ван дер Валсовите сили поради  $\pi$ - $\pi$  преклопувањето помеѓу ароматичните молекули и графенската решетка, на ист начин како што се поврзани заедно графенските слоеви во графитот. Оваа постапка, исто така, ја подобрува дисперзивноста на графенот а се подобруваат и интеракциите со полимерните матрици [35].

### 5.1.4. Хемиска модификација на графенот

Хемиската модификација на графенот се базира на Хумеровиот метод, каде што по пат на оксидација на природниот графит се добива графит оксид (GO). Овој графит оксид е неспроводлив па понатаму мора да се третира со одредени постапки како што е негова редукција во одредени медиуми [36], ковалентна модификација по пат на амидизација на карбоксилните групи [35], нековалентна функционализација на редуцираниот графит [37], нуклеофилна замена со епоксидни групи [38], како и создавање диазониумови соли на површината [39].

Парк (Park) и соработниците развиле едноставен метод за редукција на графен оксид кој има многу голема електрична спроводливост. Кај оваа постапка под дејство на KOH во растворот, графенот може силно да се наелектризира со негативни полнежи поради реакциите што настануваат помеѓу KOH и реактивните хидроксилни, епоксилни и карбоксилни групи кои се наоѓаат на површината на графенската честичка. Ваквите суспензии остануваат стабилни и до 4 месеци. Ли (Li) и соработниците [40] развиле постапка каде што по пат на електростатска стабилизација на графенот може да се добијат големи количини на водени графенски суспензии, а притоа да не се користат некои полимерски или површински активни стабилизатори.

### 5.1.5. Ковалентна функционализација на графенот

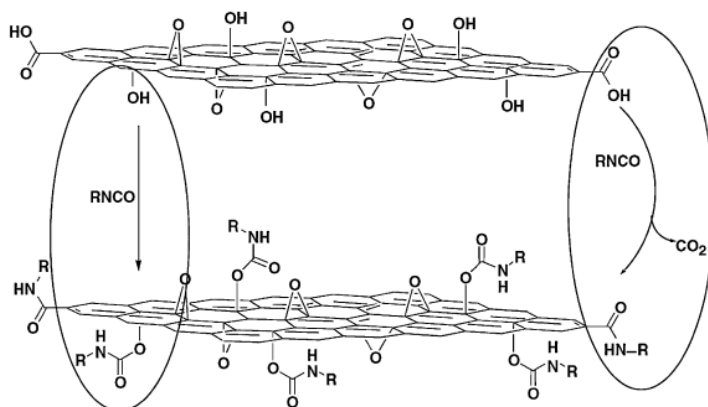
За ковалентна модификација на графенот се користат најразлични органски амини, алкилни реагенти, изоцијанати и диизоцијанати [35,41]. Овие модифицирачки

реагенти го намалуваат хидрофилниот карактер на графенот на тој начин што формираат амидни и карбамидни групи со хидроксилните и карбоксилните групи на неговата површина, преку нарушување на  $sp^2$ -врските и нивно преминување во  $sp^3$ -врски. Јаглеродните центри се трансформирани од  $sp^2$  во  $sp^3$  што резултира во создавање на пречки на проток на електроните и создавање енергетски процеп. На овој начин ковалентната функционализација на неколкуслоен графен (FLG) ќе ги промени електронските својства од близу метални во полупроводнички [42].

Ковалентната модификација најчесто се прави со растворувачи како што се: DMF, NMP, DMSO и HMPA. На слика 5.6 шематски е претставен процесот на формирање на карбаматни и амидни групи врз графенската површина.

Диазониумовите реагенси се едни од најефикасните хемиски системи за функционализација на базичната рамнина на графитот и со тоа и главната решетка на графенот. Тие се составени од функционалната група  $R-N_2^+X^-$ , каде што  $R$  претставува органски остаток како што е арилната група, а  $X$  е неорганско соединение или органски анјон [42].

Бухвалов (Boukhvalov) и Катснелсон (Katsnelson) [43,44] покажале дека хемиската функционализација на графенот зависи од набирањето на графенот, како и од дефектите во него. Ова, пак, зависи од начинот и постапката по која е добиен графенот.



Слика 5.6. Создавање карбаматни и амидни групи врз графенската површина

### 5.1.6. Нековалентна функционализација на графенот

Во графитот, индивидуалните слоеви од графен се меѓусебно поврзани со Ван дер Валсовите сили кои произлегуваат од  $\pi$ - $\pi$  подредувањето на ароматичните прстени. За малите молекули кои содржат ароматични прстени, може да постојат силни Ван дер Валсови сили кои ги поврзуваат со монослојниот графен и да обезбедат начини за функционализација на графенот без притоа да е потребно ковалентно поврзување. Оваа функционализација има предност во однос на ковалентната со тоа што не ја нарушува

мрежата од  $sp^2$  поврзувањата, но недостаток и е тоа што овие поврзувања главно имаат помала цврстина во однос на ковалентното поврзување [10].

Таложето атоми или молекули на површината на графенот честопати создава онечистување (допинување). Најчесто кај графенот изложен на воздух, влага или некои јаглеводороди, доаѓа до поместување на Дираковите точки од нивната рамнотежна положба од 0 V. Затоа најчесто кај овој графен се врши жарење во инертна атмосфера или вакуум за да се изврши отстранување на овие примеси.

Кај графенот изложен на влијание на позитивни јони, доаѓа до онечистување од  $n$ -тип поради оддавањето на валентни електрони од атомите и создавање диполи, додека при изложување на графенот на атоми или молекули кои имаат улога на акцептори, доаѓа до онечистување од  $p$  – тип [45,46].

Нековалентна функционализација, исто така, може да се изврши со нанесување полимер врз неговата површина. На овој начин се создаваат силни  $\pi$ - $\pi$  интеракции помеѓу графенот и полимерот и се создава т.н. нанокompозит. Овој графен функциониран со полимер, т.е. нанокompозитот поседува својства како висока електрична спроводливост и голема електроактивност [47].

### 5.1.7. Постапки за добивање графен

По успешното изолирање на графенот од страна на двајца научници Андре Геим и Константин Новоселов во 2004 година (кои подоцна се и добитници на Нобелова награда за физика во 2010 година за ова достигнување), започнале да се развиваат многу техники за добивање на графенот. Главната цел при добивањето е графенот да се карактеризира со висока подвижност на електроните и да има што помалку дефекти во својата структура.

До денес ниту еден метод не може да ја надмине механичката ексфолијација за добивање висококвалитетен графен кој има многу голема подвижност на електроните. Но, за оваа постапка е потребно многу време, а, исто така, се карактеризира со мала продуктивност, но, сепак, се користи за добивање графен кој служи за научно истражување.

### 5.1.8. Механичка ексфолијација

Напластувањето на слоевите на графит е резултат на препокривањето на  $p_z$ -орбиталите кои се наоѓаат нормално на рамнината на графенскиот слој. Енергијата на Вандервалсовата интеракција помеѓу графенските слоеви во графитот изнесува  $2 \text{ eV/nm}^2$ , при што е потребна екстремно мала сила ( $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$ ) за да се ексфолира графитот.

Механичката ексфолијација е процес каде што се користи механичка сила за да се одвојат графенските слоеви од графитот. Оваа постапка вклучува самолеплива лента за да се прилепи површината на графитот и со користење на сила за да се одлепи лентата

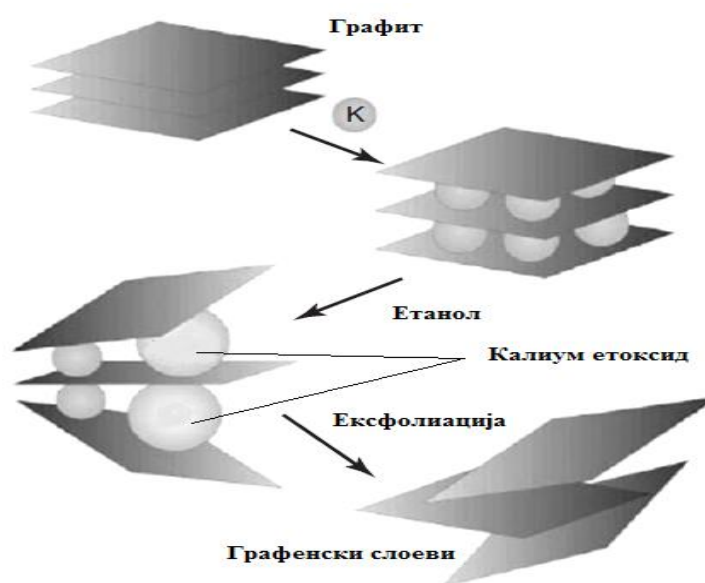
заедно со дел од графитот, па со повторување повеќе пати се добива повеќе или еден слој на графен, а потоа така добиените слоеви се ставаат на одреден супстрат.

Вака добиениот графен се карактеризира со висока чистота, со што е погоден за лабораториски испитувања.

### 5.1.9. Хемиска ексфолијација

Хемиската ексфолијација претставува процес во кој алкалните метали се интеркалирани во графитната структура со цел да се изолираат неколку слоеви од графен кои понатаму се дисперзираат во одреден раствор.

Карактеристично за алкалните метали е тоа што лесно може да формираат графит-интеркалирани структури. Главна предност на алкалните метали е тоа што радиусот на нивните јони е помал од растојанието помеѓу 2 графенски слоја во графитот, со што јоните на алкалните метали лесно може да се сместат помеѓу слоевите.



Слика 5.7. Шематски приказ на интеркалација на калиумот во меѓуслоевите, добивање на калиум етоксид и ексфолијација на графенските слоеви.

Хемиски ексфолиран графен може да се добие со користење калиум (K) за да се формира интеркалирано соединение. Калиумот формира  $\text{KC}_8$  интеркалирано соединение при реагирање со графитот на температура од  $200\text{ }^\circ\text{C}$  во инертна атмосфера на хелиум. При реагирање на  $\text{KC}_8$  во воден раствор на етанол ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) калиумовите јони се раствораат во растворот и формираат калиум етоксид, проследено со создавање водород. Оваа егзотермна реакција е прикажана со равенката:

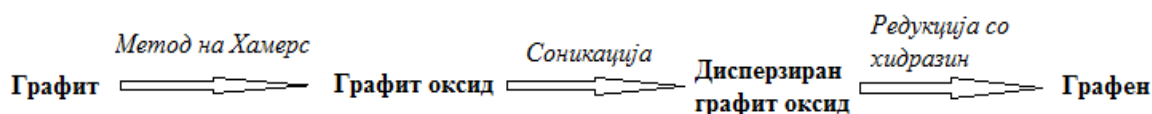


Добиениот водород дополнително помага за одделување на графитните слоеви.

По добивањето на графенските слоеви, тие се собираат со филтрација и се прочистуваат за да се доведе до  $pH=7$ .

#### 5.1.10. Ексфолијација на графен од редуциран графит оксид

Овој метод се состои од добивање графит оксид со оксидација на графитот, дисперзирање на графенските снегулки со помош на ултразвук (соникација) и нивно редуцирање до графен (сл. 36).



Сл. 5.8. Шематски приказ за добивање графен со редуција на графит оксид

Постојат 3 популарни методи за синтеза на графит оксид: метод на Броди (1860 година), метод на Стауденмаер (1898 година) и Хамерс-Офеман методот (1958 година).

Најбезбеден метод е методот за добивање графит оксид по Хамерс при кој графитот се оксидира со силни оксидирачки агенски како што се калиум перманганат ( $KMnO_4$ ) и натриум нитрат ( $NaNO_3$ ) во сулфурна киселина ( $H_2SO_4$ ).

Меѓуслојното растојание на графит оксидот е поголемо за 2-3 пати во однос на графитот. Кај графитот изнесува 0,334 nm и се зголемува до 0,562 nm по еден час при реакцијата на оксидација, а понатамошно зголемување имаме до  $0,7 \pm 0,035$  nm при оксидација од 24 часа. Потоа ексфолијацијата на графит оксидот се постигнува со соникација (ултразвук) во диметил формаид ( $C_2H_7NO$ )/вода во однос 9:1. Така добиениот дисперзиран графит оксид содржи функционални групи (епоксидни и хидроксилни групи). Овие функционални групи се хидрофилни по природа, при што потпомагаат на ексофилирањето на графит оксидот по сонификацијата во водената средина. Тие ја забрзуваат интеркалацијата на молекулите на водата помеѓу графит оксидните слоеви.

Функционалниот графит оксид се користи како прекурсор за добивање графен. Со негово редуцирање со диметил хидразин ( $C_2H_8N_2$ ) на температура од  $80\text{ }^\circ\text{C}$  за време од 24 часа. Диспергирањето на графит оксидот може да се изврши и во вода, ацетон, метанол, етанол итн.

Исто така, може да се примени и термичка експанзија на графет оксидот за да се изврши негова ексфолијација, за добивање модифицирани графенски слоеви.

При 550 °C брзината на распаѓање на епоксидните и хидроксилните групи на графен оксидот ја надминуваат брзината на дифузија на создадените гасови од графен оксидот со што доаѓа до зголемување на притисокот. Овој притисок е толку голем што ги надминува Вандервалсовите сили кои ги врзуваат графенските слоеви заедно, при што доаѓа до ексфолијација. Овој процес се одвива на тој начин што графен оксидот е сместен во кварцна цевка чијашто внатрешност е исполнета со аргон, и потоа таа се вметнува во печка во која се постигнува температура околу 1050 °C за време од 30 секунди. Како резултат се добиваат функционализирани графенски слоеви со дебелина помеѓу 1-3 nm.

### 5.1.11. Отпакување/отворање (Unzipping) на јаглеродните наноцевки

Предложен е нов процес за добивање графен кој вклучува отпакување/отворање на јаглеродните наноцевки со примена на хемиско сечење со плазма.

Со отпакувањето на јаглеродните наноцевки се добиваат тенки долги ленти кои се нарекуваат графенски наноленти. Во зависност од бројот на сидовите (слоевите) на почетната наноцевка, како финален продукт може да се добие повеќеслоен или еднослоен графен.

Еден од начините за добивање графен со отпакување на наноцевки е хемиската постапка при која се врши надолжно отпакување на повеќеслојни јаглеродни наноцевки со интеркалирање на литиум (Li) и амонијак (NH<sub>3</sub>), со чија помош се врши ексфолијација.

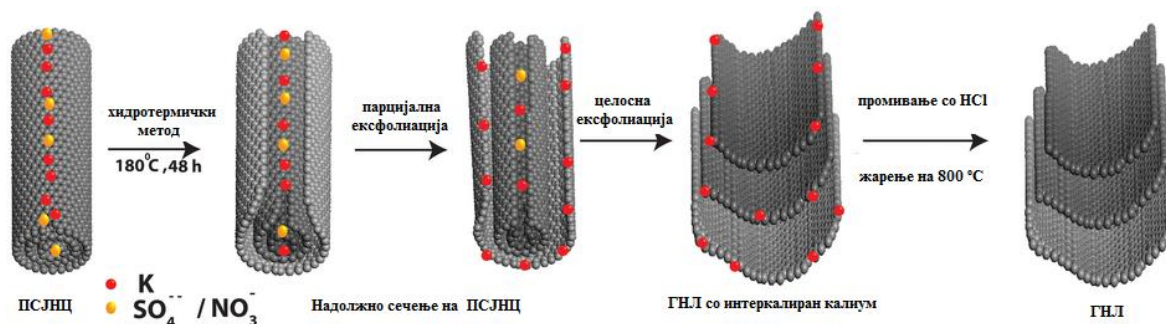
Се користат повеќеслојни јаглеродни наноцевки кои се добиваат со хемиско таложење од гасна фаза, и потоа се дисперзираат во сув тетраhydroфуран [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] со додаток на амонијак (99,95 %), а температурата во бањата со сув мраз (цврст CO<sub>2</sub>) се одржува на -77 °C. Потоа со додавање литиум во сооднос 10:1 (Li:C) настанува интеркалација во повеќеслојните јаглеродни наноцевки за неколку часа. Исто така, додадена е хлороводородна киселина (HCl) во растворот кој содржи интеркалирани повеќеслојни јаглеродни наноцевки за поуспешно и целосно одвивање на ексфолијацијата. Кано-Маркез (Cano-Marquez) со својот тим предложил механизам за интеркалацијата кој е инициран од електростатичкото привлекување помеѓу негативните повеќеслојни јаглеродни наноцевки и растворените во NH<sub>3</sub> позитивни Li<sup>+</sup> - јони. При реагирање на HCl со Li<sup>+</sup> - јоните доаѓа до егзотермна реакција со истовремено неутрализирање на NH<sub>3</sub>, и како резултат доаѓа до потпомогнато отпакување на наноцевките. Делот од неексфолираните или делумно ексфолираните наноцевки, исто така, може да се подвргне на ексфолијација со термичко третирање.

Со овој процес се добива ~ 60 % целосно ексфолирани повеќеслојни наноцевки.

Друг начин за добивање графен (хидротермички метод) е да се дисперзираат повеќеслојните јаглеродни наноцевки во дејонизирана вода со додавање на 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (наместо K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, може да се додаде и KNO<sub>3</sub>, KOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) раствор, и таквата течна

средина да се подвргне на сонификација (ултразвук). Потоа добиената суспензија се става во поли тетра флуороетилен и се загрева на температура околу 180 °C за време од 48 часа. Потоа се лади на собна температура и така добиената црна суспензија се промива со разредена HCl и дестилирана вода (да се добие pH = 7) за да се отстрани преостанатиот калиум на графенските ленти. Така добиените графенски ленти се жарат на 800 °C за да им се подобри нивната електрична спроводливост. Со оваа постапка (сл. 5.9) се добива околу 80 % принос на графен.

Анјоните (сулфатни и нитратни јони) дејствуваат исто како и калиумот како интеркаланти, при што дополнително ѝ потпомагаат на ексфолијацијата. Исто така, создавањето водород во водната средина дополнително потпомага при трансформацијата од повеќеслојните јаглеродни наноцевки во графитни наноленти.



Сл. 5.9. Шематски приказ на секвенцијално надолжно сечење на ПСЈНЦ со калиум и сулфат/нитрат интеркалација со хидротермички метод за добивање високотранспарентни ГНЛ.

ПСЈНТ - повеќеслојни јаглеродни наноцевки, ГНЛ - графенски наноленти.

### 5.1.12. Хемиско таложење од гасна фаза

Хемиското таложење од гасна фаза е процес при кој одреден супстрат е изложен на даден прекурсор од кој потребниот продукт се таложи на површината на супстратот.

#### *-Термичко хемиско таложење од гасна фаза*

Кај овој процес прекурсорите термички се разложуваат и добиените продукти се таложат на супстратот при високи температури. Со овој процес се добива голем принос на графен. Друга предност е тоа што може да се контролираат параметрите за водење на процесот, а со тоа може да се влијае на морфологијата, обликот и големината на посакуваниот продукт. Исто така, со примена на различни цврсти, течни и гасовити прекурсори може да се добијат различни видови наноматеријали и тенки нанофилмови.

Како супстрат за добивање графен може да се користат метали и изолатори.



### *-Термичко хемиско таложене од гасна фаза врз метали*

Во комората за термичко хемиско таложене на метали од гасна фаза супстратот е изложен на еден или неколку прекурсори (гасови) кои содржат реактивни елементи. Овие елементи стануваат реактивни при загревање на комората на висока температура.

Најчесто за добивање графен се користат 3 типа гас во комората. Примарната атмосфера се состои од аргон со мала количина на водород. За време на фазата на таложене, гасот кој содржи јаглерод се внесува во комората со цел да го додаде потребниот јаглерод за раст на графенските филмови.

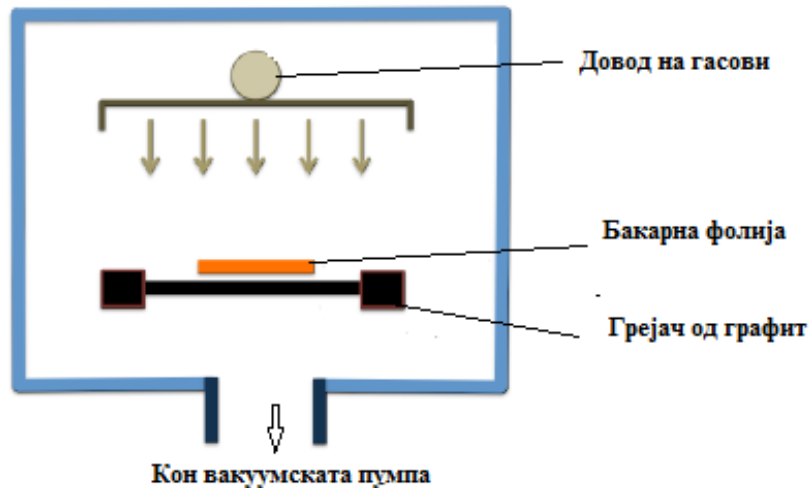
Аргонот служи како гас со кој се контролираат парцијалните притисоци на водородот и гасот кој содржи јаглерод.

Улогата на водородот целосно не е разбрана, но е кажано дека водородот има неколку влијанија. Тој помага при формирањето на  $sp^2$ -врските, ги разделува слабите C-C врски, со што помага во формирањето на посилните врски. Исто така, водородот ги редуцира останатите оксиди во металот.

Гасот кој содржи јаглерод скоро целосно се разложува на високата температура во комората ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Слободните јаглеродни атоми се прилепуваат и дифундираат на површината на супстратот и формираат хемиски врски меѓусебно.  $sp^2$ -врските се најстабилни и термодинамички фаворизирани за јаглеродот, но температурата (иако е  $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), сепак, е многу ниска за ефикасно создавање во големи размери на  $sp^2$ -хибридизираната јаглеродна решетка. Но, бидејќи како супстрат се користи метал кој игра улога и на катализатор, енергетската бариера за создавање на  $sp^2$ -врски е намалена па поради тоа се добива ефикасен раст на филмовите од графен.

Графенот успешно е формиран на Ni супстрати. При висока температура, јаглеводородите се разложуваат и доаѓа до растворање на јаглеродните атоми во никелот. При оптимизирано нагло ладење јаглеродот дифундира на површината на супстратот од никел и формира графен. Поради сегрегацијата на јаглеродните атоми се формира различен број графенски слоеви на површината на никелот.

Бакарот помалку го раствора јаглеродот, па со тоа е и попогоден како супстрат за формирање графен. Површината на бакарот дејствува како катализатор за разложување на јаглеродните прекурсори, а, исто така, го потпомага и формирањето на графенот. По растот на еден слој на графен, доаѓа до обложување на слојот од метал кој се наоѓа под формируваниот графенски слој (спречен е контактот на бакарот како катализатор со јаглеродот), со што се спречува понатамошниот раст на тој слој. На тој начин најголемиот дел од површината на бакарот е обложен со еднослоен графен. Температурата за распаѓање на јаглеродните прекурсори се држи близу до температурата на топење на металниот катализатор, а парцијалниот притисок на јаглеродниот прекурсор се држи што е можно понизок.



**Сл. 5.10. Шематски приказ на комора за термичко таложење од гасна фаза врз метали. Гасовите претходно се измешани пред да бидат внесени во комората.**

Како бакарен супстрат се користи чиста бакарна фолија (50  $\mu\text{m}$  тенки, со 99,995 % или 99,9999 % чистота), а како прекурсорски гас најчесто се користи метан ( $\text{CH}_4$ ). Целта на процесот е да се овозможи што помала брзина на таложење, намалена густина на нуклеусите и да се спречи формирањето на повеќеслоен графен. Освен Ni и Cu, како метален супстрат може да се користи и Co, Ru, Ir, Pt, Pa итн.

Може да се заклучи дека супстрати со помала растворливост на јалеродот овозможуваат еднослоен раст на графен.

Механизмот за раст на графен на супстрати со мала растворливост на јаглерод главно се одвива на површината во четири чекори:

1. Каталитичко разложување на метанот врз бакарот со формирање на  $\text{C}_x\text{H}_y$ , при изложување на бакарот на метан и водород. Во оваа етапа бакарната површина може да биде незаситена, заситена и презаситена со  $\text{C}_x\text{H}_y$  специи, во зависност од температурата, притисокот на  $\text{CH}_4$ , протокот на  $\text{CH}_4$  и парцијалниот притисок на водородот.

2. Формирање нуклеуси како резултат на локалното презаситување со  $\text{C}_x\text{H}_y$ , а незаситената бакарна површина не формира нуклеуси.

3. Раст на нуклеусите и нивно формирање на графенски островчиња на бакарната површина која е заситена или презаситена со  $\text{C}_x\text{H}_y$  специи.

4. Целосно прекривање на бакарната површина со графен при одредена температура, брзина на проток на  $\text{CH}_4$ , и парцијалниот притисок на  $\text{CH}_4$ .

Освен овој метод за добивање графен, може да се користи и хемиско таложење од гасна фаза врз изолатори, како и хемиско таложење од гасна фаза потпомогнато со

плазма, за кои е карактеристично тоа што се користат пониски температури за разложување на прекурсорите.

### **5.1.13. Раст на графен врз силициум карбид (SiC)**

Привлечноста за користење на SiC за формирање графен произлегува од фактот дека графенските филмови може да се формираат на комерцијален SiC супстрат. Оваа техника е мошне чиста, бидејќи не се користат метали или јаглеводороди, а за формирање на графен се користи јаглеродот од самиот SiC супстрат. Оваа технологија е компатибилна со моменталната технологија на полупроводниците (SiC е, исто така, полупроводник), па не е потребен трансфер на добиениот графен при производство на одредени уреди.

Оваа техника се базира на контролираната сублимација на Si од SiC површината. Послабо поврзаните атоми, во нашиот случај Si во однос C, при висок вакуум први сублимираат кога ќе се достигне температура поголема од 1000 °C во комората, со што при нивно испарување остануваат неколку слоја од делумно слободни јаглеродни атоми. Атомите во овие слоеви се распоредуваат на површината во стабилна хексагонална структура со цел да ја минимизираат својата енергија и на тој начин се добива графенски слој.

### **5.1.14. Примена на графен**

Поради неверојатните својства на графенот (најлесниот и најцврстиот материјал кој е способен да спроведува топлина и електрицитет подобро во однос на кој било друг материјал, а воедно е еластичен и транспарентен), тој може да најде примена во голем број апликации. Тој може да се користи во производството за подобрување на перформансите на разни видови на сензори, спроводници, соларни ќелии, транспарентни електроди, горивни ќелии, суперкондензатори, транзистори, прочистувачи на вода, антикорозивни превлеку за металите итн [8,10,21,27].

## 5.2. Јаглеродни наноцевки

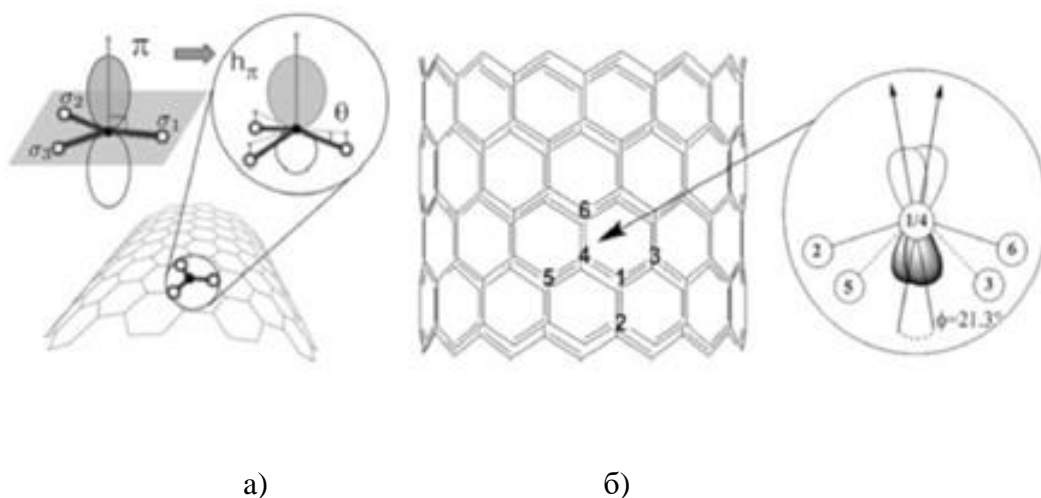
Јаглеродните наноцевки се едни од најпроучуваните материјали. Овој факт се потврдува и со енормниот број научни публикации што се објавени од 1991 па сè до денес. Се смета дека само графенот може да го побие овој факт.

Тие за првпат се идентификувани од С. Иџима (**S. Ijima**) [2] во 1991, со помош на Трансмисиона електронска еикроскопија. Тој проучувал јаглеродни саѓи добиени од графитни електроди со помош на електричен лак и забележал коаксијални цевчиња од графенски слоеви. Овие наноцевки се карактеризирале со мал и униформен дијаметар со ред на големина од 1 nm и со должина од неколку nm. Ваквата пропорција на димензиите на овој 1-D систем многу брзо побудила интерес за теоретско како и за експериментално проучување [48-50].

### 5.2.1 Структура на јаглеродните наноцевки

Исто како и графенот и јаглеродните наноцевки се составени од  $sp^2$  хибридувани јаглеродни атоми меѓу себе поврзани со кратки  $\sigma$ -врски кои градат т.н. хексагонални ароматични прстени [10,11].

Кај графитот, четирите јаглеродни атоми формираат три  $sp^2$  хибридувани  $\sigma$ -врски и една  $\pi$ -врска кои, пак, формираат шест Фермиеви точки на спроводливост кои имаат линеарна дисперзија околу нив. Кај јаглеродната наноцевка орбиталната структура е променета поради тоа што графенскиот лист е завиткан, а на тој начин должината помеѓу јаглеродните атоми се намалува и аголот помеѓу врските се менува. Поради ова  $\sigma$  и  $\pi$ -врските не се нормални помеѓу себе, па настанува преклопување на  $\pi$ -орбиталите. На овој начин настанува преуредување на  $\pi$ -орбиталите во внатрешноста и надворешноста на јаглеродната наноцевка а распределбата е поголема на надворешната страна. Ова е прикажано на слика 2-7а.



Слика 5.10 а)  $\pi$ -орбиталата прикажана во графенската рамнина и нејзината промена во  $h_\pi$  под заемно дејство на свиткувањето со аголот на пирамидализација  $\theta$ . б) Аголот на изместување на  $\pi$ -орбиталата околу атомите  $C_1$ - $C_4$ .

Искривувањето на графенската рамнина предизвикува мешање на  $\sigma$  и  $\pi$ -орбиталите, а овој процес се нарекува рехибридизација [51,52]. Следствено на ова,  $\pi$ -орбиталите се секогаш насочени кон аголот на хибридизација. Овие  $\pi$ -орбитали не се директно насочени кон централната оска на јаглеродната наноцевка и соседните  $\pi$ -орбитали имаат нерамномерно порамнување со агол  $\phi$  помеѓу себе, како што е прикажано на слика 2-7б.

Еднослојните јаглеродни наноцевки може да се опишат како еднослоен графен завиткан во форма на цилиндар кој од двете страни е затворен со полуфулерени. Ако се земе предвид дека графенската рамнина содржи само хексагони, а во фулеренската топка има 12 пентагони, на краевите на јаглеродните цевки се јавуваат по 6 пентагони поради сврзување на слободните јаглеродни атоми кои се на краевите на графенската рамнина. Кај MWCNT (Multi wall carbon nanotubes) сврзувањето на графенските слоеви е преку слободните  $\pi$ -електрони, па создадените врски се многу слаби со енергија на сврзување блиска на Ван дер Валсовите сили (7 KJ/mol). Структурата на јаглеродните наноцевки е претставена на слика 5.11.

Графенската рамнина може да биде завиткана во различни правци во зависност од симетријата (насоченоста) на графенската кристална решетка. Јаглеродните наноцевки може да бидат специфицирани со нивниот дијаметар  $d$  и хиралениот агол  $\theta$ . Лентата од графенот (обележана со бело на слика 5.11 а) е завиткана на таков начин што точките на решетката O и A, и B и B', се преклопуваат [50]. Векторот OA е таканаречениот хирален или Хамада вектор  $C_h$ . Тој ја означува јасната нотација на SWCNT (Single wall carbon nanotube) структура и може да биде изразен како линеарна комбинација од векторите  $a_1$  и  $a_2$  во реалниот простор (равенка 5.14) на графенската решетка:

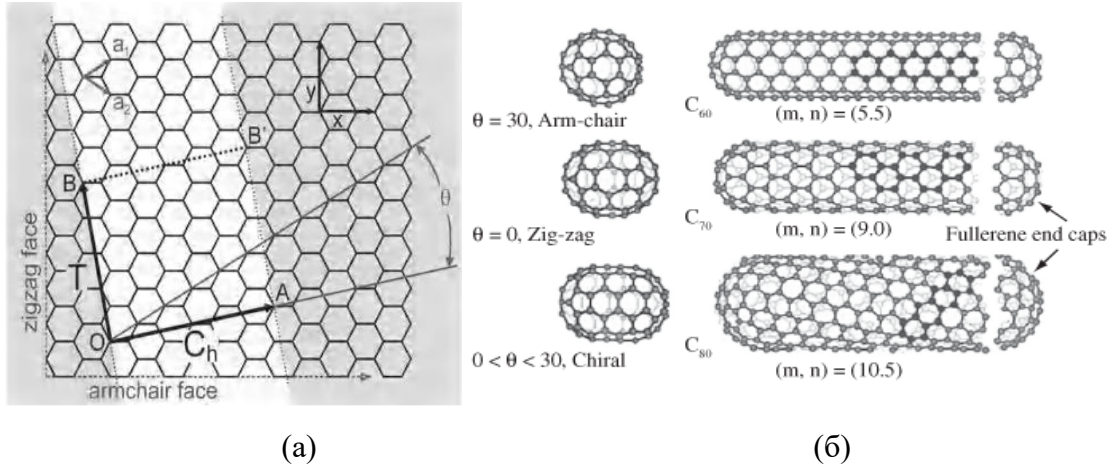
$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \equiv (n, m) \quad (5.14)$$

каде  $n$  и  $m$  се цели броеви и  $0 \leq |m| \leq |n|$ . Хиралниот вектор главно се користи за класификација на SWCNT [50].

Освен хиралните вектори прикажани на слика 5.11 б, еден од најкарактеристичните хирални вектори е (4, 2) претставен на слика 5.11 а [12]. Во зависност од кристалните правци на графенската кристална решетка, може да се јават и други најразлични типови на јаглеродни наноцевки.

Дијаметарот  $d$  на јаглеродните наноцевки директно е поврзан со хиралниот вектор ( $C_h$ ) и е дефиниран како:

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a \cdot \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (5.15)$$



Слика 5.11. Атомска структура на CNT: а) хексагонална графенска решетка. Лентата од графенот е замотана низ хиралниот вектор  $C = 4 \cdot a_1 + 2 \cdot a_2$  во хирално SWCNT со правци. Векторот на трансляција  $T = 4 \cdot a_1 - 5 \cdot a_2$  се протега низ оската на SWCNT.

б) SWCNT може да биде класифициран во три типа: (1) arm-chair (n,n), (2) zig-zag (n,0) и (3) Chiral (n,m) наноцевки. Карактеристичните хирални вектори за SWCNT се 1) (5,5), 2) (9,0) и 3) (10,5),

Хиралниот агол  $\theta$  е дефиниран како аголот помеѓу zig-zag правецот  $a_1$  и хиралниот вектор  $C_h$ , како што е обележано на слика 5.11 а. Според тоа, тој е еднаков на нагибниот агол на шестоаголниците во однос на SWCNT оската и може директно да биде изведен од хиралниот агол како:

$$\cos \theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h| \cdot |a_1|} = \frac{2n+m}{2 \cdot \sqrt{m^2+mn+n^2}} \quad (5.16)$$

Вредноста на  $\theta$  е во опсег  $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$  поради хексагоналната симетрија на графенската решетка. Несиметричните zig-zag и armchair наноцевки поседуваат хирални агли од  $\theta = 0^\circ$  за првите и  $\theta = 30^\circ$  за вторите. Сите останати наноцевки со хирални агли од  $-30^\circ < \theta < 30^\circ$  се хирални (Chiral), со деснострани хеликси за  $\theta > 0$  и левострани хеликси за  $\theta < 0$  [53].

Додека векторите  $a_1$  и  $a_2$  ја дефинираат областа на единечната ќелија на графенската решетка, единечната ќелија на SWCNT е дадена со правоаголното ограничување со хиралниот вектор  $C_h$  и векторот  $T$ , кој е еднодимензионален трансляциски вектор на нанотубата. Транслагискиот вектор ( $T$ ) е ориентиран нормално на  $C_h$  и е дефиниран до првата точка на решетката која е достигната од вектор кој се движи во правец кој е паралелен со оската на цевчето и започнува во точката  $O$ . Транслагискиот вектор може да биде претставен како:

$$T = t_1 \cdot a_1 + t_2 \cdot a_2 \quad \text{со} \quad t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2m+n}{d_R} \quad (5.17)$$

каде  $\mathbf{d}_R$  е најголемиот заеднички делител за  $(2m+n)$  и  $(2n+m)$ . Транслагискиот вектор на нанотубата е прикажан во примерот на слика 5.11 а е  $\mathbf{T} = 4 \cdot \mathbf{a}_1 - 5 \cdot \mathbf{a}_2 \equiv (4; -5)$ .

Како и кај графенот, причинители кои може да влијаат врз структурата на јаглеродните наноцевки се ваканциите, вклучоците како и тополошките дефекти кои може да се јават во вид на пентагони, хептагони и октагони. Овие дефекти во голема мера влијаат и кон намалување на својствата на јаглеродните наноцевки.

За разлика од монослојните јаглеродни наноцевки (SWCNT), повеќеслојните јаглеродни наноцевки се многу посложени за објаснување. Овие јаглеродни наноцевки се изложени на најразлични морфолошки, структурни варијации, како и варијации во текстурата.

Поради Ван дер Валсовите врски кои постојат кај јаглеродните наноцевки, тие најчесто тежнеат да се агломерираат. На овој начин тие формираат кластери кои уште се наречени и нанотубулити [54]. Графенските слоеви во наноцевката се подредени со случајна ориентација и градат т.н. турбостратична структура<sup>3</sup>.

## 5.2.2 Својства на јаглеродните наноцевки

Најкарактеристични својства кои ги поседуваат јаглеродните наноцевки и по кои се карактеристични се нивните транспортни својства, термичките својства, како и нивните специфични хемиски својства. Исто како и кај графенот, влијание врз својствата на јаглеродните наноцевки може да имаат појавата на дефекти во структурата, присуството на вакансии, како и вклучоци останати од процесот на добивање. За разлика од графенот, присуството на пентагони, хептагони и октагони на краевите на јаглеродните наноцевки има многу мало влијание врз својствата кое дури и може да се занемари поради многу големиот сооднос на димензиите (дијаметар и должина) кој се движи во ред на големина од  $10^4$  до  $10^7$  [52,55]. Овие дефекти, сепак, играат важна улога во нивото на нуклеација при растот на јаглеродните наноцевки [56].

### 5.2.2.1. Електрични својства на јаглеродните наноцевки

Изолиран графенски слој претставува полупроводник со нулти енергетски процеп чијашто електронска структура близу Фермиевото ниво е дадена со окупираната (заполнетата) валентна зона ( $\pi$ ) и празната спроводна ( $\pi^*$ ) зона, при што овие две електронски зони (тие имаат линеарна дисперзија) се сретнуваат на Фермиевото ниво при  $\mathbf{K}$  точката во Брилуеновата зона. Кога станува збор за јаглеродна нанотуба, воведени се нови периодични гранични услови во правецот на периметарот на основата на јаглеродните наноцевки (правецот на периметарот на кружницата од цилиндарот), и со тоа е дозволен само одреден сет од  $\mathbf{k}$ -состојби од планарниот графенски слој. Доколку дозволените  $\mathbf{k}$ -состојби ја вклучуваат точката  $\mathbf{K}$  за системот, велиме дека има електрични својства како металите и тој се карактеризира со вредности различни од нула за густината на состојби при Фермиевото ниво, со што се добива еднодимензионална структура која има електрични својства како металите со 2 линеарни дисперзни

<sup>3</sup> турбостратична структура (turbostratic structure) - претставува структура кај која базичните рамнини се поместени од централната оска на подредување.

електронски зони. Во случај кога точката  $\mathbf{K}$  не е вклучена, тогаш јаглеродната наноцевка е полупроводник со различни вредности за енергетскиот процес.

Израз за периодичните гранични услови, при кои се одредуваат дозволените вредности за брановиот вектор во циркуференцијалниот правец (правецот во однос на обиколката на кружната основа на јаглеродната нанотуба):

- за "armchair" јаглеродни наноцевки:

$$k_x^v = \frac{v}{N_x} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \quad (5.18)$$

за  $v = 1, \dots, N_x$ ,

- за "zig-zag" јаглеродни наноцевки:

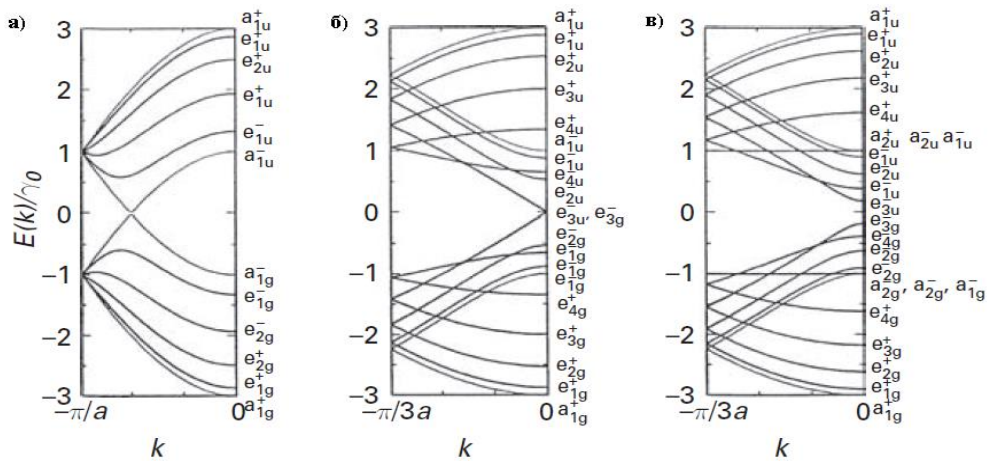
$$k_y^v = \frac{v}{N_y} \frac{2\pi}{a}, \quad (5.19)$$

за  $v = 1, \dots, N_x$ .

Со замена на вредностите за брановите вектори од равенките (5.18 и 5.19) во равенката (5.20) може да се добијат релациите на дисперзија за конкретни случаи на јаглеродни наноцевки со карактеристична структура и хиралност/ахиралност, како што е прикажано на **слика 6**.

$$E_{2D}(k_x k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (5.20)$$

каде,  $\gamma_0$  ни го претставува интегралот на најблискиот соседен трансфер и  $a = 0,246$  nm што претставува константата на решетката во рамнината на графитот (односно, константата на решетката на графенот).



**Слика 5.12.** Релации на дисперзија за а) armchair (5,5); б) zig-zag (9,0) и zig-zag (10,0) јаглеродна наноцевка.

Од сликата 5.12. може да се види дека за случајот под а) валентната и спроводната зона се допираат во точката која е оддалечена  $2/3$  од нултата вредност на  $k$  кон границата на зоната при  $k=\pi/a_0$ . Сите "armchair" наноцевки имаат слична структура на електронски зони, односно позицијата каде што се сечат валентната и спроводната



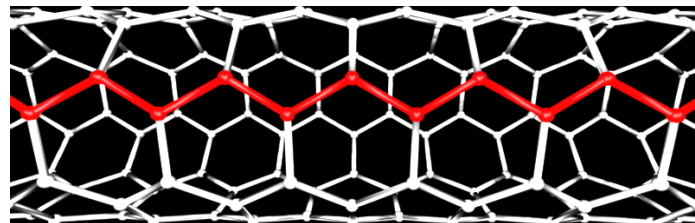
зона е  $k = \pm \frac{2\pi}{3a}$  што укажува на фактот дека сите "armchair" наноцевки имаат електрични својства како металите. На истата слика под б) и в) имаме два типа на јаглеродни наноцевки, при што структурата (9,0) има електрични својства како металите, а структурата (10,0) како полупроводниците. Кај слика 5.12 б) имаме случај кога валентната и спроводната зона се сретнуваат во точката  $k=0$ , а во слика 5.12 в) не доаѓа до пресек на валентната и спроводната зона, па имаме појава на енергетски процеп.

Пресметано е дека сите "armchair" ( $n=m$ ) јаглеродни наноцевки се спроводници како металите, додека само една третина од можните конфигурации на "zig-zag" јаглеродни наноцевки (истото се однесува и за хиралните наноцевки) имаат електрични својства како металите, а останатите  $2/3$  имаат својства како полупроводниците. Спроводливоста на јаглеродните наноцевки зависи од целите броеви ( $n,m$ ) на тој начин што за да биде едно јаглеродна наноцевки спроводник како металите треба да биде задоволен условот:

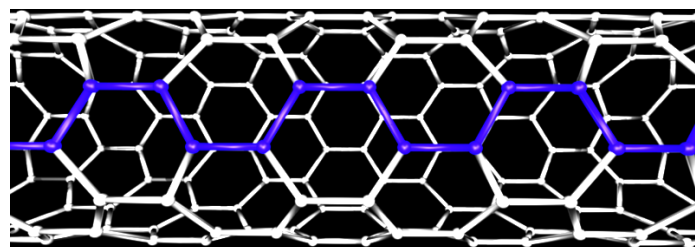
$$2n + m = 3q, \quad (5.21)$$

каде ,  $n$  и  $m$  ни ги претставуваат целите броеви со кои се дефинира дијаметарот и хиралниот агол, а  $q$  ни претставува цел број. Во сите останати случаи јаглеродните наноцевки се полупроводници.

### МЕТАЛЕН СПРОВОДНИК



### ПОЛУСПРОВОДНИК



Слика 5.14. Електрични својства на јаглеродните наноцевки, а) метален спроводник, б) полупроводник

Во јаглеродните наноцевки транспортот на електроните има балистички карактер (поради фактот дека во нанометарски димензии електроните може да се движат

балистички низ уредот без да дојде до нивно расејување). Балистичкиот транспорт, односот помеѓу струјата ( $I$ ) и напонот ( $V$ ) е  $I=GV$ , каде  $G$  ни претставува квантна спроводливост. Квантната спроводливост се добива од Ландауеровата формула:

$$G = \left(\frac{2e^2}{h}\right) T, \quad (5.22)$$

каде  $T$  го претставува коефициентот на трансмисија. Бидејќи јаглеродната наноцевка поседува електрични својства како металите има две продолжени електронски зони кои се сечат на Фермиово ниво, овој тип на наноцевки би се однесувале како идеален двоканален балистички спроводник. Тоа значи дека електроните би минувале низ наноцевките без притоа да дојде до нивно расејување. Оттука, одредено е дека теоретската спроводливост би изнесувала  $G = 2 \cdot G_0 = 2 \cdot (2e^2/h) \approx 2 \cdot (12,9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ .

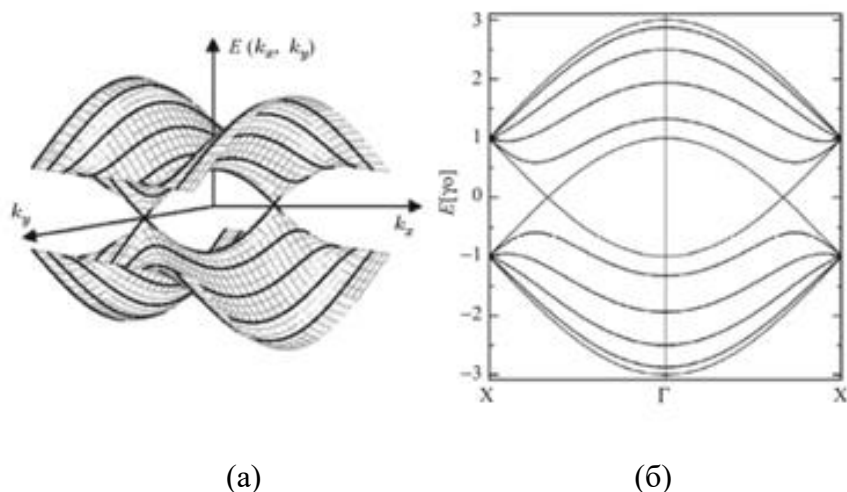
### 5.2.2.2. Транспортни својства кај јаглеродните наноцевки

Електронскиот транспорт како и магнетниот транспорт кај јаглеродните наноцевки најмногу зависат од физичките параметри, како што се: електрохемискиот потенцијал, бројот на слоевите, дијаметарот, должината, како и од количината на дефекти. Сите овие параметри значително влијаат врз електронската структура која претставува основа за разјаснување на транспортните својства на јаглеродните наноцевки.

Како што е кажано и претходно, SWCNT се претставени преку индексите  $n$  и  $m$  кои се поврзани со хиралниот (Хамада) вектор и ја претставуваат нивната ориентација. Оваа ориентација ги утврдува главните карактеристики на електронската структура на јаглеродните наноцевки која се состои од 1D потточки кои се добиени со сечење на 2D графенската точкеста структура. Хиралниот вектор ја дефинира ориентацијата на сечење на графенската рамнина, па може да постојат толку 1D потточки колку што има можни  $m/n$  односи [18].

Теоретските истражувања покажуваат дека електричните својства на CNT во голема мера зависат од нивната геометриска структура. Додека графенот е полупроводник без енергетски процеп, CNT може да имаат електрични својства како металите или да бидат полупроводници во зависност од нивниот дијаметар и хиралност, односно од нивните хирални индекси  $(n,m)$  [18,50,51].

Наноцевката може да се разгледува како метален спроводник на собна температура кога  $n - m = 3r$  (каде  $r$  е цел број). Arm-chair наноцевките  $(n,n)$ , понекогаш се нарекуваат тип-I метални наноцевки и се единствените наноцевки без енергетски процеп. Останатите  $(n,m)$  наноцевки кои ги исполнуваат условите за метални наноцевки во суштина се полупроводници со многу мал енергетски процеп и се наречени тип-II метални наноцевки [18]. Полупроводливите наноцевки се добиваат кога  $n - m = 3r \pm 1$ . Од ова следува дека две третини од сите SWCNTs се полупроводници и една третина се како метални спроводници (или полуметали).



Слика 5.13. а) Точкеста електронска структура на (5, 5) јаглородна наноцевка. Затемнетите линии ја претставуваат шемата на сечење на графенската точкеста електронска структура. б) Дисперзија на енергијата на точките кај (5, 5) јаглородната наноцевка.

На слика 5.13 се забележува дека валентните и спроводливите точки се допираат во нулто енергетско ниво. Кај овие arm-chair наноцевки  $n = m$  и тие се секогаш метални.

Енергијата на енергетскиот процеп е обратно пропорционална со дијаметарот на наноцевките. Наноцевките со многу голем дијаметар се полупроводници без енергетски процеп поради тоа што се повратени електричните својства на графенските листови.

Електронскиот транспорт кај јаглородните наноцевки може да се предвиди користејќи ја Ландауеровата (Landauer) формула која важи за квази-еднодимензионални системи и со која може да се измери преносот на електрони низ уред со спроводливост  $G$  [58,59]

$$G = \frac{g \cdot e^2}{h} \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} \int \frac{df(E-E_F)}{dE} \cdot T_i(E) \cdot dE \quad (5.23)$$

каде индексот  $i$  ја претставува  $i$ -тата 1D потточката со Фермиева енергија, изводот од Фермиевата функција извлечена од Фермиевата енергија е  $df(E-E_F)/dE$ .  $T_i(E)$  претставува количество кое го дефинира коефициентот на пренос  $i$ -тата потточка [57,58].

Спроводливоста на единечна SWCNT е иста со онаа на идеален балистички тунел и се движи во вредности од  $4e^2/h \approx 155 \text{ S}$  [59].

Контролата на електричните својства останува главен проблем во CNT истражувањето сè до денес. Меѓутоа, обидите да се дисперзираат SWCNT снопови и да се одделат полупроводните од металните видови бележат напредок [60,61].

### 5.2.2.3. Механички својства на јаглеродните наноцевки

Извонредните механички својства на јаглеродните наноцевки, односно стабилноста од деформации произлегува од силните врски помеѓу јаглеродните атоми во структурата на наноцевките. Кај еднодимензионалните наноцевки имаме  $sp^2$  хибридизација на електронските орбитали, односно закривен графенски слој (должината на C-C врска кај графенот изнесува 0,142 nm, додека кај дијамантот, кој се карактеризира со  $sp^3$  - хибридизација, оддалеченоста помеѓу два јаглеродни атома изнесува 0,154 nm), па оттука може да се заклучи дека врските кај јаглеродните наноцевки се посилни од оние кај дијамантот. Од овој факт се доаѓа до заклучок дека јаглеродните наноцевки би поседувале извонредни вредности за затегнувачката цврстина и Јунговиот модул на еластичност.

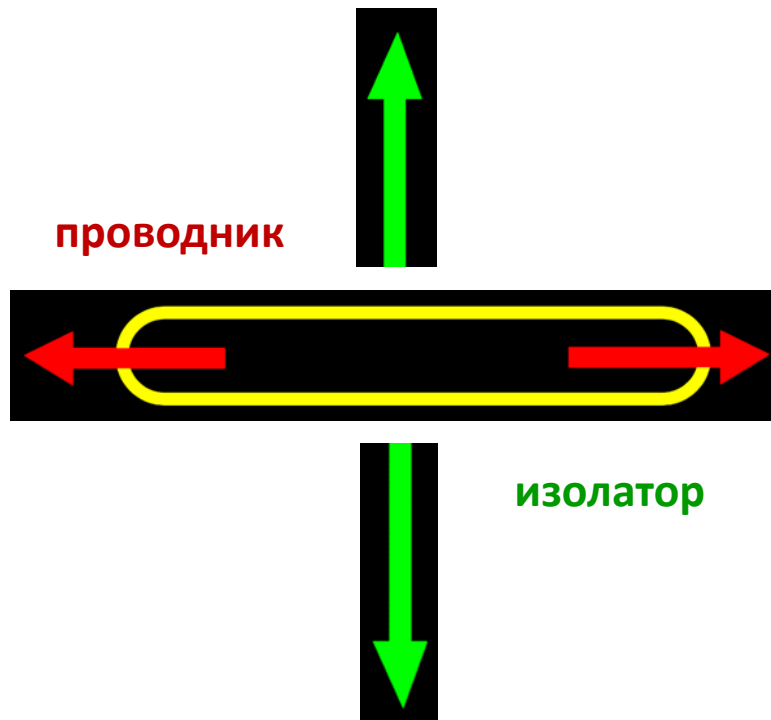
Првичните обиди за да се одреди Јунговиот модул на еластичност биле извршени од Трејси (**Treacy**) и соработниците, кои со помош на ТЕМ, ги мереле амплитудите на термичките вибрации кај MWCNT, при што добиле вредност за Јунговиот модул на еластичност од 1 до 1,8 TPa. Ју (**Yu**) и соработниците [52] извршиле испитувања за Јунговиот модул на еластичност на SWCNT и MWCNT, при што добиле вредности за SWCNT кои се протеѓале во опсег од 320 до 1470 GPa (просек: 1002 GPa), додека за MWCNT добиле вредности од 270 до 950 GPa. Истиот тим научници, исто така, извршиле и тестирање на затегнувачката јакост на јаглеродните наноцевки, при што добиле вредности од 13 до 52 GPa за SWCNT, додека за MWCNT вредности од 11 до 63 GPa. Волтерс (**Walters**) и соработниците со помош на AFM извршиле мерења на SWCNT, при што добиле вредности за Јунговиот модул на еластичност од 1,25 TPa и  $45 \pm 7$  GPa за затегнувачката цврстина. На механичките својства на јаглеродните наноцевки големо влијание има кристалната структура и бројот на дефекти (пентагони/хептагони парови (5/7), ваканции, интерстиции итн.) кои се присутни во структурата.

### 5.2.2.4 Термички својства на јаглеродните наноцевки

Термичката спроводливост кај јаглеродните наноцевки е многу висока во споредба со онаа на графитот. Спроводливоста е многу голема во правец на оската на наноцевките, меѓутоа е многу помала по нормалната оска, а тоа е посебно изразено кај повеќеслојните јаглеродни наноцевки [62]. Се смета дека транспортот на термичката енергија настанува преку механизмот на пренос на фонони. Овој транспорт има големо влијание од различни параметри, како што се: бројот на активни фононски модови, граничната површина на расејување, како и должината на патеката на слободно движење на фононот [63].

Теоретските пресметки и добиените експериментални податоци за термичката спроводливост на јаглеродните наноцевки покажуваат големи разлики. Објавените вредности за термичката спроводливост на јаглеродните наноцевки се движат од 400 до 6000 W·m/K за SWCNT и од 300 до 3000 W·m/K за MWCNT, а вредноста најмногу

зависи од дефектите, чистотата, како и од прецизноста на мерењето и методот на пресметката [64-67].



Слика 5.15. Термички својства на јаглеродните наноцевки.

- Сите наноцевки се очекува да бидат многу добри топлински спроводници долж наноцевката, но добри изолатори странично на оската на цевката.
- Се предвидува дека јаглеродните наноцевки ќе можат да пренесуваат до 6000 [W.m/K] на собна температура; споредете го ова со бакар, метал добро познат по неговата добра топлинска спроводливост, која пренесува 385 [W.m/K].
- Температурната стабилност на јаглеродните наноцевки е проценета на 2800 °C во вакуум и околу 750 °C во воздухот.
- Впрочем, јаглеродните наноцевки имаат 15 пати поголема термичка спроводност од бакарот кој е добро познат спроводник.

Функционализацијата на јаглеродните наноцевки може значително да влијае врз нивната термичка спроводливост. Според истражувањата, ковалентната функционализација влијае кон зголемување на термичката спроводливост на јаглеродните наноцевки поради создавање голем број расеани електрони. Нековалентната функционализација иако не влијае на оштетување на структурата на јаглеродната наноцевка, таа, сепак, влијае кон намалување на термичката спроводливост поради појава на внатрешна отпорност помеѓу наноцевката и нанесената супстанција [68,69].

### 5.2.2.5. Хемиски својства на јаглеродните наноцевки

Како и кај повеќето материјали, и кај јаглеродните наноцевки адсорпцијата е поврзана со нивните површински физички и хемиски својства. Површината и порозноста се многу важни физички својства кои можат значително да влијаат врз квалитетот на CNT и можат значително да ги променат адсорпционите својства. Површинската хемија кај јаглеродните наноцевки е контролирана од базичните и крајните јаглеродни атоми, како и од присуството на дефекти. Овие несовершености, како и дефектите по рабовите на графенската рамнина, се најактивните делови поради големата густина на неспарени електрони.

Ако се земе предвид единечна SWCNT без дефекти, може да се каже дека електронската структура во голема мера зависи од дијаметарот и хиралноста. Хиралноста значително влијае врз адсорпцијата на наноцевките и во зависност од неа адсорпцијата може да биде на конвексните или, пак, на конкавните површини [51].

Природата и силата на адсорпцијата се директно поврзани и со хибридизацијата на јаглеродните атоми [51,52]. Ова е едно од најважните својства на јаглеродните наноцевки кое се должи токму на закривеноста на наноцевките, а и можноста да реагира со околните елементи се менува токму од аголот на закривување. Ако ова се поврзе со структурата на јаглеродните наноцевки, може да се каже дека конвексната површина на јаглеродната наноцевка е хемиски реактивна поради пирамидалното распоредување на  $sp^2$  јаглеродните атоми на површината. Спротивно на ова, конкавната површина би била хемиски неактивна и може да биде отпорна и на најреактивните елементи и на тој начин да служи како нивен носач.

Адсорбираните атоми врз површината на јаглеродната наноцевка значително влијаат врз промена на нејзините физички и хемиски својства [70].

Адсорпцијата претставува еден вид на функционализација на јаглеродните наноцевки и е многу важно својство кога се работи за примена на наноцевки во технологијата. Со контролирање на процесот на адсорпција и десорпција кај јаглеродните наноцевки, може да се контролираат нивните својства и да се насочуваат во зависност од нивната примена.

## 5.3. Постапки за добивање јаглеродни наноцевки

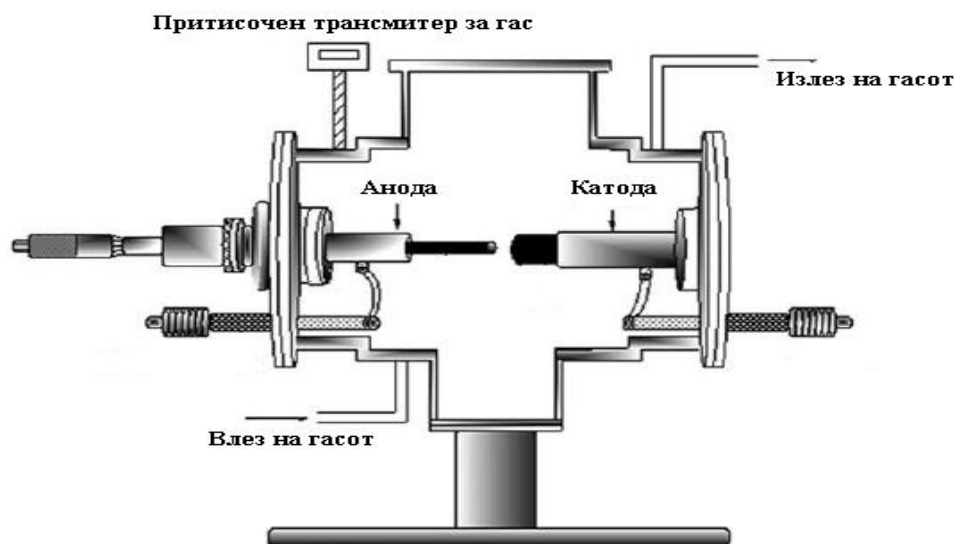
За добивање на јаглеродните наноцевки постојат разни видови методи, како што се: добивање со електричен лак (arc discharge), хемиско таложење од гасна фаза, ласерско отстранување (laser ablation), пламена синтеза (flame synthesis), добивање од јаглерод моноксид при висок притисок (HiPco), електролиза, пиролиза итн. Подолу накратко ќе бидат опишани некои од техниките за добивање на јаглеродните наноцевки.

### 5.3.1. Добивање со електричен лак

Овој метод, всушност, претставува најстар метод за добивање на јаглеродните наноцевки и за прв пат бил применет од страна на Иџима (**Iijima**) [2] со цел да се добие нов тип на јаглеродна структура. Тој добил јаглеродна структура која била во форма на

иглички кои имале дијаметар од 4 до 30 nm и до 1 mm во должина, кои биле формирани на негативната јаглеродна електрода. За оваа постапка била користена еднонасочна струја, при што за време на процесот доаѓа до испарување на јаглеродот од едната графитна електрода (анодата). Комората била исполнета со гасна смеша под притисок (метан - 10 Torr и аргон - 40 Torr). Комората содржи две графитни електроди (анода и катода) со висока чистота, при што како анода може да се користи чист графит или графит кој содржи метали. Целта е да се добие висока температура (до приближно 4000 K) во зоната помеѓу електродите, при што ќе дојде до испарување на јаглеродот од позитивната електрода (анодата) која се троши за време на процесот и негово таложење на негативната електрода (катодата) во вид на јаглеродни наноцевки. Како метали обично се користат Fe, Ni, Co, Mo итн. При добивањето на MWCNT главно не е потребно користење катализатори, но за добивање на SWCNT мора да се користи метал како катализатор, при што за време на процесот поради електричниот лак доаѓа до формирање и раст на SWCNT на металните катализатори на негативната електрода. При користење метали како катализатори, исто така, се добиваат и CNT во кои има заробено метални честички.. Извршено е испитување на активноста на разни метали како катализатори (Ni, Co, Fe, Pt, Pd итн), при што најголем принос е постигнат со Ni-Co. На слика 5.16 е претставен шематски приказ на комората и нејзините компоненти за добивање јаглеродни наноцевки со овој метод.

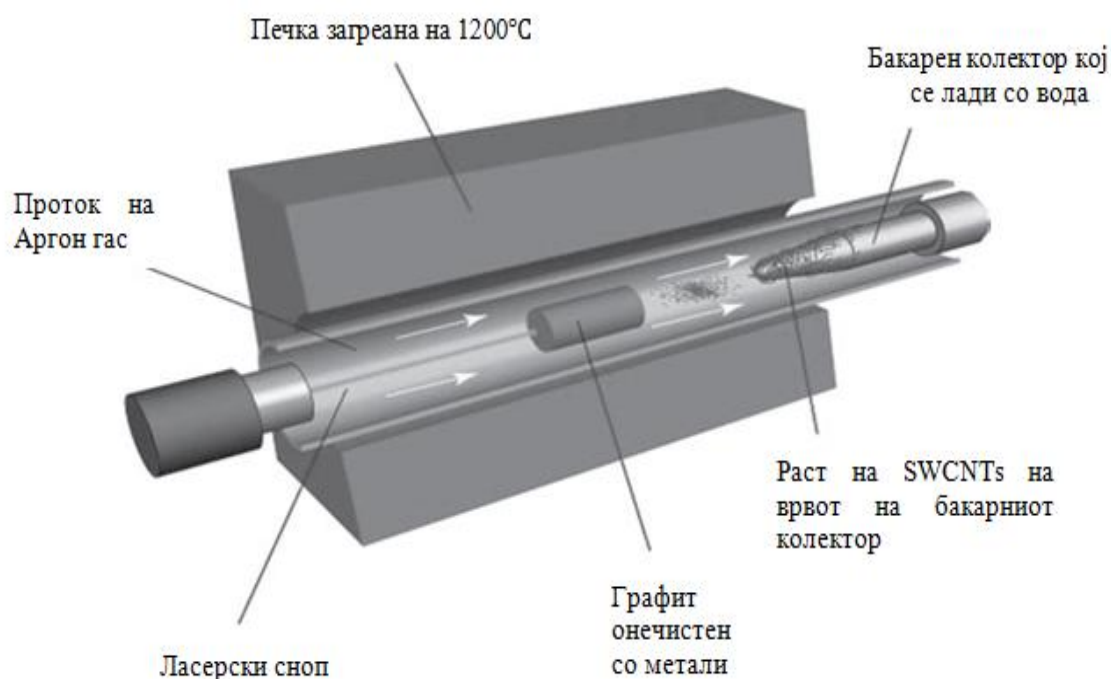
Добра карактеристика на овој метод е тоа што може да се добијат големи количини на јаглеродни наноцевки, а како недостаток е релативно слабата контрола на хиралноста на добиените наноцевки, а и CNTs кои се добиени со метални катализатори треба понатаму да се подвргнат на прочистување.



Слика 5.16. Шематски приказ на апаратурата за добивање на CNT со помош на електричен лак.

### 5.3.2. Метод со ласерско отстранување

Овој метод за добивање на CNT најпрвин бил развиен во 1995 година. Бидејќи енергетската густина на ласерите е многу голема, тие може да најдат практична примена при испарување на елементи кои имаат висока температура на испарување, како што е јаглеродот. Постапката се состои во тоа што пулсирачки ласер (532 nm) удира во цилиндрично парче графит онечистен со метали (обично по 0,5-1,0 % од Co и Ni) кој е сместен во високотемпературен реактор (1200 °C), чија внатрешност е исполнета со инертен гас (Ar), при што доаѓа до испарување на јаглеродните атоми од графитот. Овие јаглеродни атоми кои се наоѓаат во гасна состојба со помош на проточниот инертен гас се пренесуваат од високотемпературната зона кон бакарен колектор кој се лади со вода (колекторот се наоѓа надвор од печката) и доаѓа до нивно таложење врз него и на тој начин доаѓа до создавање на SWCNT (како што кажавме и во погорниот метод, при користењето на метали како катализатори, доаѓа до таложење на SWCNT). Вообичаено, брзината на проток на инертниот гас изнесува 1 cm/s, додека притисокот изнесува околу 500 torr.



Слика 5.17. Шематски приказ на апаратурата за добивање CNT со помош на ласер.

На слика 5.17 е даден шематски приказ на апаратурата за добивање на CNT со овој метод. Овој метод има неколку предности, како што се контролирањето на дијаметарот, добивањето на SWCNT со висок квалитетот итн. SWCNTs со висок



квалитет и со многу малку дефекти и онечистувачи (аморфен јаглерод или метали кои се користат како катализатори) се добиени со помош на овој метод по последователно подвргнување на SWCNT на процес на пурификација. Дијаметарот на SWCNT може да биде контролиран со промена на температурата на печката, промена на брзината на проток на инертниот гас, како и со промена на каталитичките метали. При повисоки температури се добиваат SWCNT со поголем дијаметар. Брзината на проток има влијание на дијаметарот на јаглеродната наноцевка, што укажува дека процесот на раст е значително побавен во однос на процесите на испарување.

#### **5.3.4. Хемиското таложее од гасна фаза**

Во однос на двете претходно споменати техники (методот со ласер и методот со електричен лак), овој метод е поекономичен, работните температури на процесот се релативно ниски, а, исто така, се работи на амбиентален притисок.

Први кои успеале да добијат MWCNT со овој метод се Јакаман (Yacamán) и соработниците кои користеле ацетилен ( $C_2H_2$ ) како прекурсор за јаглерод, Fe наночестички како катализатори. Процесот се одвивал на температура од 700 °C.

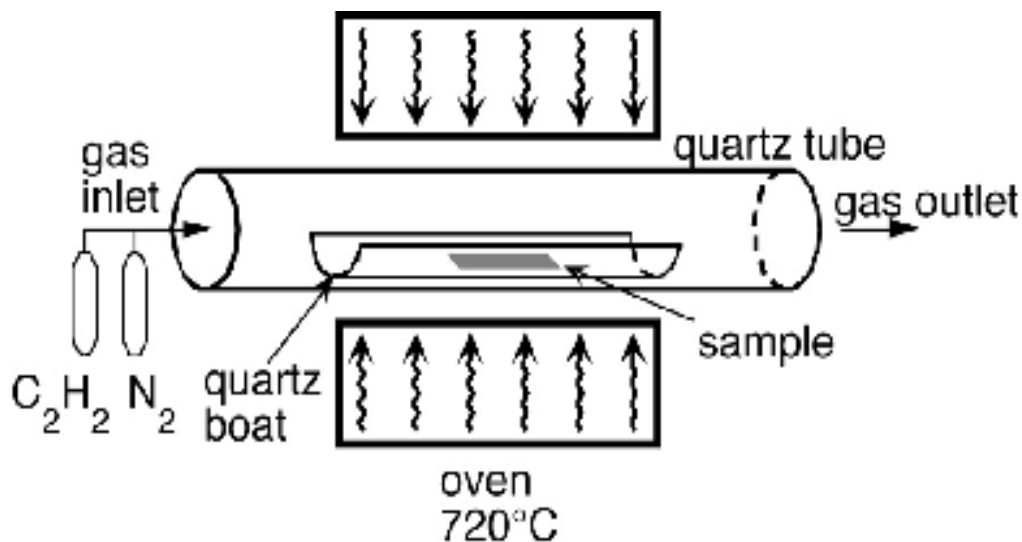
Механизмот на раст на јаглеродните наноцевки во овој процес опфаќа дисоцијација на јаглеводородите која е катализирана со помош на преоден метал, растворање на јаглеродот во металните наночестички, при што доаѓа до презаситување на металната наночестичка со јаглерод. По процесот на презаситување доаѓа до исталожување на јаглеродот на површината на металната наночестичка, при што се формираат цилиндрични  $sp^2$  структури со јаглеродни атоми.

##### **5.3.4.1. Каталитичко испарување**

Производството се изведува во проточна печка при атмосферски притисок. Катализаторот е сместен во керамички сад кој е поставен на средината од кварцната цевка. Хидрокарбонатот реагира со металниот катализатор на умерени температури. Производството може да се изведе или во единечна или во двозонска печка.

Со употреба на двозонска печка, катализаторските претходници или хидрокарбонатот се подложуваат на испарување во првата зона, а потоа се носат преку преносен гас во втората зона каде се создаваат повеќесидните јаглеродни наноцевки. Температурата на реакција обично се движи од 600 до 900 °C, а хидрокарбонатот кој се користи е: ацетилен, бензен, метан или ксилен разреден со аргон, азот или водород.

Чистотата на повеќесидните јаглеродни наноцевки зависи од елементите кои се користат како катализатори, подготовката на катализаторот и температурата на реакцијата.



Слика 5.18. Каталитичко испарување од гасна фаза

### 5.3.5. Електрохемиско добивање на CNT

Методот за добивање јаглеродни наноцевки по пат на електролиза за прв пат е развиен од страна на Хсу (Hsu) и соработниците [71,72] во 1995 година.

Суштината на овој метод претставува електродобивање на алкални (Li, K, Na) или земноалкални (Mg, Ca) метали од нивните хлоридни соли на катодата која е од графит, што е придружено со формирање јаглеродни наноцевки при интеракцијата на исталожените метали и катодата.

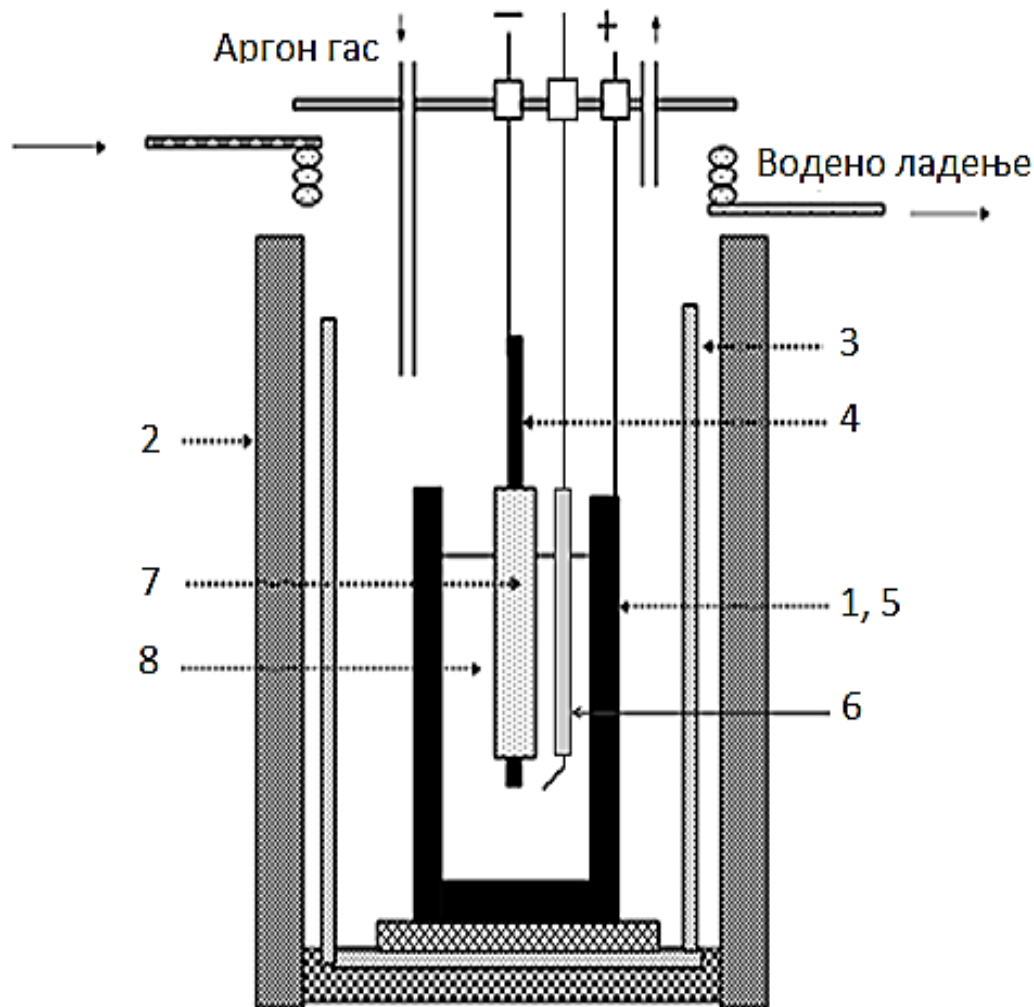
#### Електролиза во растоп на LiCl

Електролизата се изведува во растоп од литиум хлорид во графитна ќелија во која како анода се користи сад од графит во кој е сместена литиумовата сол и графитна прачка како катода која е вронета во електролитот (литиум хлорид), слика 5.19 [71].

За NaCl и LiCl електролити, оптималната температура при која се одвива електролизата е малку поголема од точката на топење на солите. За време на процесот доаѓа до интеркалација на Li<sup>+</sup> јоните во меѓуатомските рамнини на графитот (катодата) и нивно формирање во елементарна состојба, при што доаѓа до ерозија (ексфолијација) на катодата и формирање јаглеродни наноцевки. Со примена на оваа постапка можат да се произведат наноцевки со дијаметар од 10 до 50 nm и должина од 100 до 20 μm [75-88].

Најважни параметри за ова производство се: напонот помеѓу електродите, густината на струјата на катодата, температурата и составот на електролитот. Највисоката чистота постигната со оваа постапка изнесува 99 %.

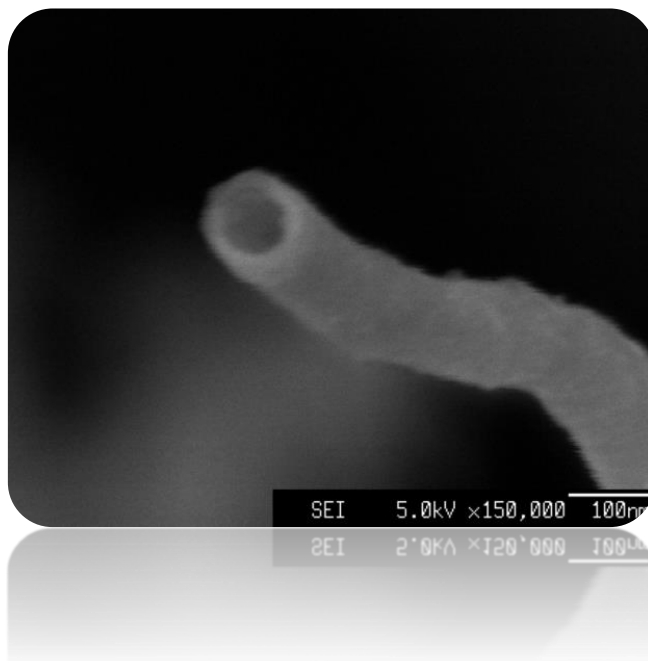
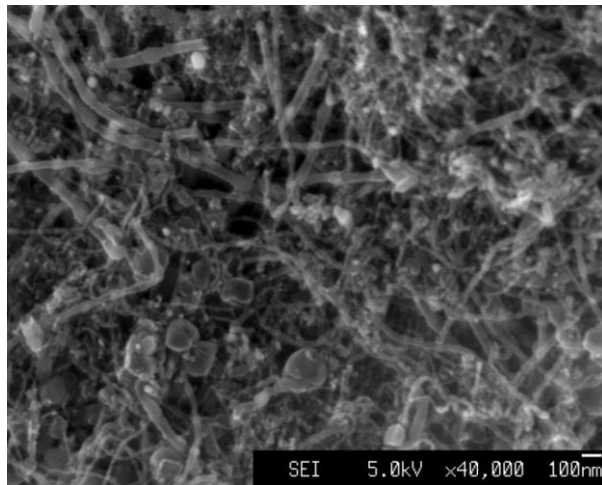
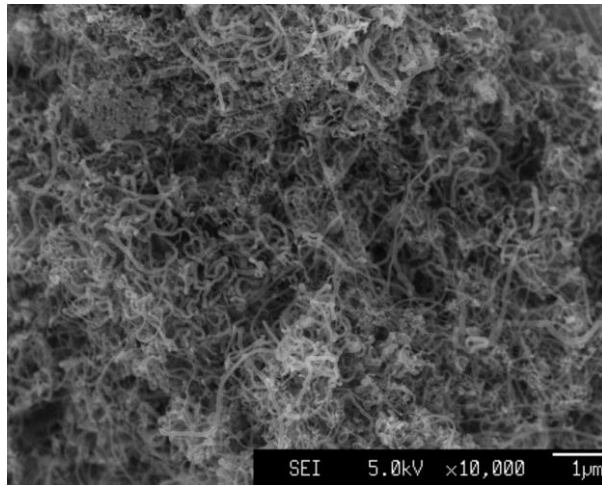
Оваа постапка, исто така, може да се користи за производство на карбонизирани наножици со додавање на метал со ниска температура на топење или сол во мали концентрации внатре во растопот.



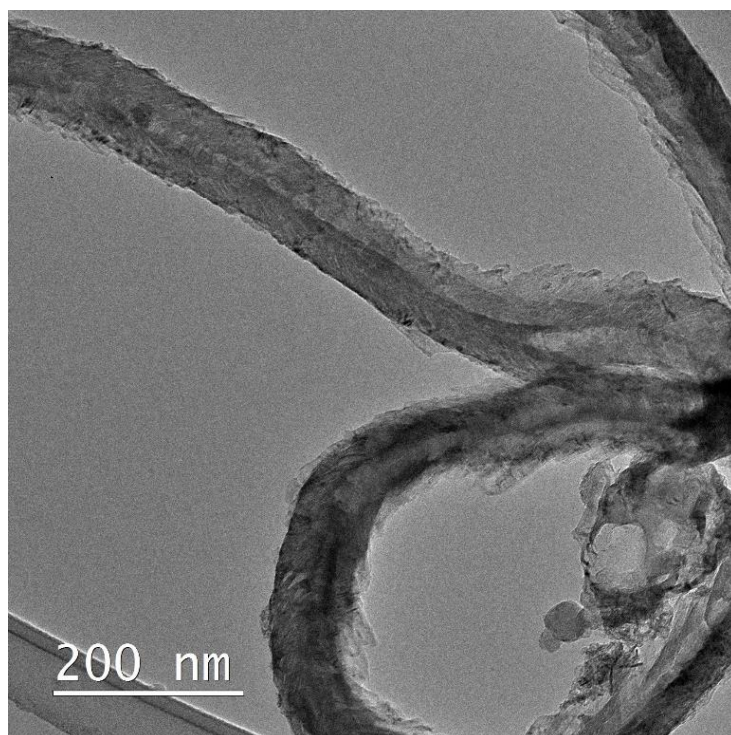
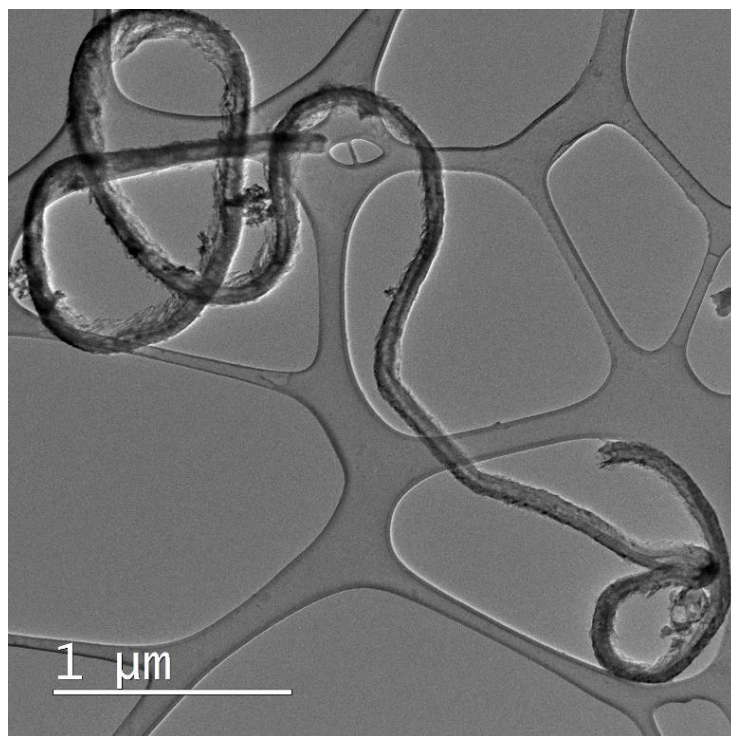
Слика 5.19. Апаратура за производство на јаглеродни наноцевки по пат на електролиза од растопи.

1. ќелија за електролиза; 2. печка; 3. инконел реактор; 4. катода; 5. анода; 6. референтна електрода; 7.  $Al_2O_3$  цевка; 8. електролит.

На сликите 5.20 и 5.21 се прикажани СЕМ и ТЕМ фотографии на јаглеродни наноцевки произведени во лабораторијата за нанотехнологии на Технолошко-металуршки факултет, под раководство на професор Александар Димитров [79-85].



**Слика 5.20. SEM фотографии на јаглеродни наночевки произведени по пат на електролиза од растопи во лабораторијата за нанотехнологији на Технолошко-металуршки факултет.**



**Слика 5.21. TEM фотографии на јаглеродни наночевки произведени по пат на електролиза од растопи во лабораторијата за нанотехнологији на Технолошко-металуршки факултет.**

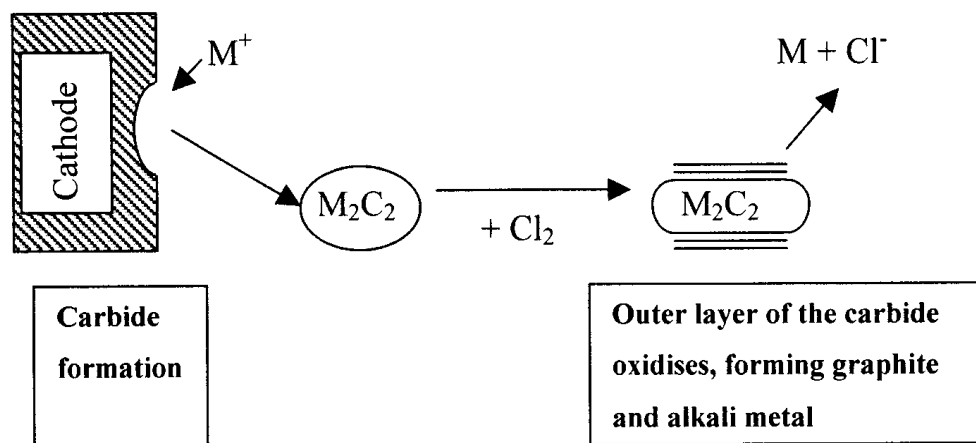
### 5.3.5.1. Механизми на формирање јаглеродни нанотрубки по пат на електролиза во растопи

Од погоре изнесеното се гледа дека при производство на јаглеродни нанотрубки, со примена на високотемпературни постапки, се предложени неколку механизми за нивно формирање. Заедничко за овие производствени механизми е создавање јаглеродни димери и тримери по пат на испарување кои понатаму се комбинираат и создаваат графитна структура. Овие структури во себе содржат и пентагонални прстени, кои, пак, од друга страна, овозможуваат создавање затворени краеве на јаглеродните нанотрубки. Според тоа, хипотезата за нивното создавање се раздвојува на две: едни сметаат дека нанотрубоките растат од затворени фулерени со додавање на јаглеродните специи во постоечката графитна структура, додека други сметаат дека нанотрубоките растат на едниот крај отворени. Последната хипотеза се смета за поточна, бидејќи било покажано дека постои поврзаност помеѓу графитните слоеви на отворените краеве на повеќеслојните нанотрубки [21]. Ова може да го стабилизира отворениот крај на јаглеродната нанотрубка за време на нејзиното растење, додека неговата висока хемиска активност го олеснува додавањето на јаглеродни атоми во цевката.

Условите за создавање јаглеродни нанотрубки по пат на електролиза на растопи радикално се разликуваат од високотемпературните постапки за нивно добивање. Екслојацијата на графитната катода претставува извор на суровина или јаглерод за создавање јаглеродни нанотрубки. Во литературата постојат две причини за оваа екслојација: хемиско атакување и интеркалација.

#### Оксидациски механизам

Механизмот на оксидација предложен од Хсу (Hsu) [71,72,91] е прикажан на слика 5.22. Главната идеја на теоријата се состои од две очигледни можни катодни реакции на  $M^+$ : 1) Редукција на металот на површината и 2) Интеркалирање на метал помеѓу графитните слоеви. Потоа, на температури над  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , графитот се раствора во стопена сол за да се формира термодинамички многу стабилна фаза  $M_2C_2$ . Теоријата е прикажана подолу:



Слика 5.22. Оксидациски механизам за синтеза на јаглеродни нанотрубки [71,72].

**Прв чекор:** Редукција на алкалните јони и растворање на графитот во растопот и формирање карбид



**Втор чекор:** Внесување на карбидот во електролитот, оксидација на карбидот со хлор создаден на анодата, формирање на графитен и ослободување на алкалниот метал.



**Трет чекор:** Електроните можат да се пренесат преку спроводливиот графитен слој во капсулираниот карбид, а хлорот може да го оксидира карбидот во внатрешноста на честичката преку графитниот слој. Така, оксидацијата формира повеќе графитни слоеви, создавајќи го внатрешниот ѕид на наноцевките.

**Четврти чекор:** По таложењето на графитот на површината,  $MiC_x$  се екструдира формирајќи свежа површина за графитизација. Растот на наноцевката продолжува со тоа што повеќе честички на карбид се приклучуваат на наноцевката и потоа се оксидираат.

Исто така, се предлага присуството на други метални халиди кои лесно се намалуваат, како што се Sn, Pb или Bi, да обезбеди алтернативна оксидација на хлорот. Ова се објаснува со реакцијата:



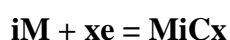
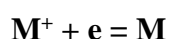
Треба да се напомене дека кога металот се додава во форма на сол, металниот јон се создава со растворање на солта во електролитот. Но, кога металот се додава во форма на чист метал, јонот се создава преку оксидација со хлорот.

### Механизам со интеркалација

Чен (Chen) [73,74] предложил теорија заснована врз распаѓање на  $MxCu$ . Во овој случај, интеркалацијата на алкалниот метал во графитната структура на катодата предизвикува забележана ерозија. Истиот ефект е забележан со графитната катода во процесот Hall-Heroult за екстракција на алуминиум [89].

Механизмот е прикажан на слика 5.23 и представен подолу:

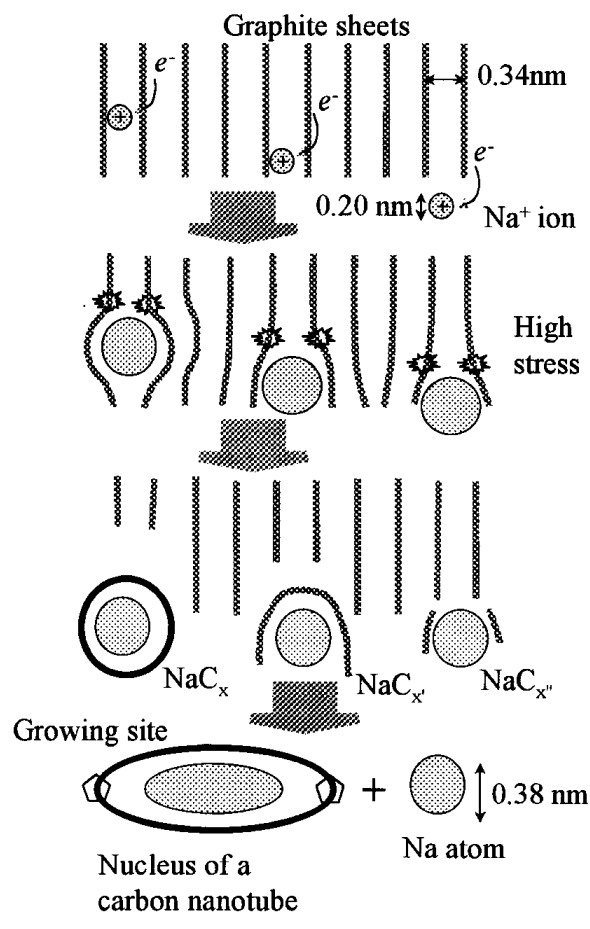
- Интеркалираните атоми на алкални метали реагираат со графитната катода за да формираат карбидни или графитни интеркалациски соединенија.



- Брзата и континуирана интеркалација на алкалниот метал во слоевитата структура на графитот доведува до проширување и ексфолијација на катодата. Ова предизвикува формирање на метастабилни соединенија  $MiC_x$ .
- Овие соединенија потоа ќе се комбинираат во стопената сол за да се произведе јадрото на наноцевката, со истовремено ослободување на алкалниот метал од соединението. Се сугерира дека ова се случува бидејќи  $MiC_x$  соединенијата имаат тенденција да ја вратат постабилната графитна структура.

Се смета дека само  $MiC_x$  соединенија имаат тенденција да ја прифатат постабилната графитна структура. Исто така, се верува дека само соединенијата  $MiC_x$  со посебни вредности на  $i$  и  $x$  ќе се однесуваат на овој начин.

Вредностите на  $i$  и  $x$  се претпоставува дека се одредуваат според степенот на интеркалација. Растот потоа ќе продолжи од пентагонални места, така што ќе се формира цевка. Алкалниот метал ќе излезе од наноцевката, или ќе влезе внатре во цевката и делумно или целосно ќе ја пополни.



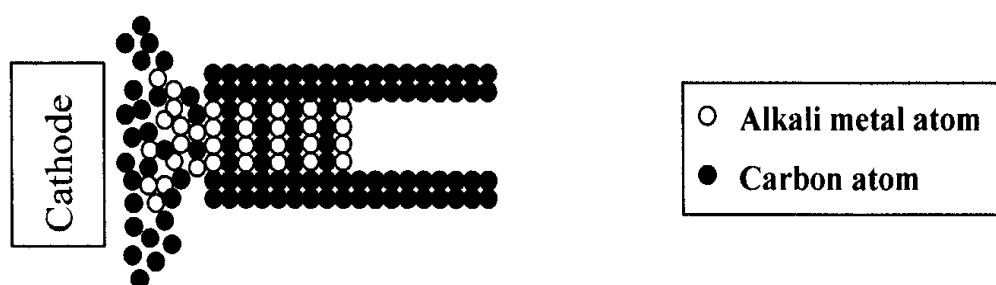
Слика 5.23. Механизам со интеркалација.



### Nano-nozzle (нано-млазница) механизам

Предложен е алтернативен механизам од страна на Хсу (Hsu) [71,72,91], кој вклучува формирање наноцевки на катодата преку „мрежа“ од карбид. Оваа хипотеза е заснована врз основа на резултатите добиени од експериментите спроведени по пат на електролиза во стопениот LiCl. Литиумот се таложи на катодата и се врзува со јаглеродот на електродната површина, така што се формира „мрежа“ на литиум карбид.

Механизмот е илустриран на слика 5.24 и е сумиран подолу:



Слика 5.24. Nano-nozzle (наномлазница) механизам

**Прв чекор:** Редукција и таложење на алкален атом на површината на катодата.

**Втор чекор:** Исталожениот метал се соединува со јаглеродот на катодната површина и формира карбид.

**Трет чекор:** Алкалниот карбид формира низа која дејствува како решетка. Мрежата е составена од мали кристали, кои се во „квазитечна состојба“ на температура на електролиза. Ова им овозможува на атомите на јаглерод од катодата да минуваат низ кристалитите преку d-просторот.

**Четврти чекор:** При минувањето на јаглеродните атоми низ масата се формира ред. Подредените јаглеродни атоми се агрегираат од надворешната страна на кристалите и формираат наноцевки екструдирани од површината.

Од овој механизам не е јасно зошто дел од карбидниот материјал станува капсулиран во рамките на наноцевката и дали тоа е неопходно за формирање наноцевки. Исто така, овој механизам се применува само за формирање наноцевки со употреба на LiCl како електролит.

### Механизам на Каптау

Каптаи (Каптау) [90], исто така, синтезата на јаглеродни наноцевки ја истражувал со примена на електролизата во стопената сол на високи температури. Тој го користи механизмот за интерколација на натриум во катодата за да го објасни формирањето на

забележаните честички. Врз основа на тоа истражување тој го предлага следниот механизам за формирање наноцевки:

**Прв чекор:** Таложeње на алкални метали на меѓуфазата графит/степенa сол.

**Втор чекор:** Дифузија на овие метали во просторот помеѓу графитните слоеви. Брзата дифузија е основна движечка сила за формирање стабилни соединенија по пат на интеркалирање.

**Трет чекор:** Интеркалираните атоми предизвикуваат механички стрес и предизвикуваат ексфолијација на еден или неколку графитни слоеви од графитот. Овие графитни слоеви ќе бидат суспендирани во стопената сол и порано или подоцна ќе се преуредат за да формираат цевки.

Понатаму, тие предлагаат дека движечка сила за формирање на цевки на овој начин е меѓуфазната сила помеѓу двата раба на суспендираните графитни рамнини со раскинати јаглеродни врски. Тие, исто така, тврдат дека затворањето и сврзувањето на графитните рамнини е предизвикано и помогнато од мали меури од хлор во стопената сол. По рекомбинацијата на јаглерод-јаглеродните врски, морфологијата на јаглеродната структура се стабилизира во форма на наномикро цевки.

#### 5.4. Примена на јаглеродните наноцевки

Поради својствата што ги поседуваат, јаглеродните наноцевки наоѓаат широка примена како во електрониката, така и во уредите за складирање енергија, биолошки апликации, сензорски апликации итн [92-99].

Малите димензии на јаглеродните наноцевки овозможуваат изградба на транзистори со нанодимензии. Па така, во процесор со денешната големина може да се сместат илјадници транзистори. Јаглеродните наноцевки се применуваат и во изградбата на телевизори. Тие се одлични спроводници на електричество и емитери на електромагнетно поле. Со нивна примена во изработката на телевизори се намалуваат димензиите на истите, се зголемува резолуцијата, помалку се загреваат и имаат својство да се виткаат.

При користењето на јаглеродни наноцевки во изработката на кондензатори се подобрува нивната електричната и механичка стабилност во однос на кондензаторите изработени од други материјали. Нивната ефективна површина претставува површината на целата јаглеродна наноцевка а не само краевите на материјалот. Ваквите кондензатори во иднина можат да ги заменат акумулаторите кои за складирање на електрична енергија користат хемиски реакции.

Јаглеродните наноцевки можат да детектираат хемиски супстанции и на тој начин да претставуваат сензори. Начинот на работа е преку менување на електричниот отпор во присуство на разни хемиски супстанции. Мерењето на овој отпор може да даде резултати за хемиската супстанција.

Голема е и примената на јаглеродните наноцевки во медицината [9,10]. Пред сè, наноцевки во медицината можат да се користат за детектирање на некои заболувања. Допингувани со одредени супстанции тие можат да детектираат тумори или да претставуваат антители за одредени вируси. Тие, исто така, можат да се користат во терапијата за рак. Јаглеродните наноцевки можат да се користат и во клеточната терапија. Модифицираните јаглеродни наноцевки можат да навлезат во клетката и да достават лекови или да отстранат несакани гени.

## **5.5. Функционализација на јаглеродни наноцевки**

Јаглеродните наноцевки откако ќе се добијат по техниките прикажани во претходното поглавје, со цел да најдат адекватна примена на нивниот огромен потенцијал треба да се подвргнат на одредено прочистување (пурификација), како и разни методи на нивно модифицирање. Во ова поглавје е даден краток преглед на разните техники за пурификација и функционализација на CNT [100,101].

### **5.5.1. Прочистување на јаглеродните наноцевки**

CNT по нивното добивање најчесто содржат метални честички кои се користеле како катализатори при процесите на добивање аморфен јаглерод, фулерени и јаглеродни наноцевки. Сите овие несакани компоненти кои негативно влијаат на својствата на јаглеродните наноцевки може да бидат отстранети со соодветни методи на пурификација (прочистување).

Главно, методите за пурификација на јаглеродните наноцевки може да се поделат во три групи:

- I. Хемиски метод;
- II. Физички метод;
- III. Комбинација од хемиски и физички метод.

### **5.5.2. Хемиски метод на прочистување на јаглеродните наноцевки**

Целта на овој метод е да се оствари селективна оксидација на разните нечистотии, бидејќи јаглеродните нечистотии може да се оксидираат со поголема брзина во однос на брзината на оксидација на CNTs, а, исто така, и металните честички може да се растворат во одредени киселини. Хемискиот метод може да се подели на метод на оксидација со гасна фаза, метод на оксидација со течна фаза и електрохемиска оксидација.

- **Методот на оксидација со гасна фаза** се одвива на релативно високи температури (530 °C, 750 °C, во зависност од постапката) во оксидативна атмосфера со цел да се отстранат јаглеродните нечистотии. Како оксидативна атмосфера при

која успешно може да се прочистат јаглеродните наноцевки може да биде смеша од  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ , смеша од  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{O}_2$ .

- Со методот на **оксидација со течна фаза** може истовремено да се отстранат аморфниот јаглерод и металните честички. Овој тип на оксидација се врши со помош на оксидативните јони и јоните од киселините кои се растворени во одреден раствор, при што со правилен избор на типот на оксидант може да се добијат прочистени јаглеродни наноцевки. Најчесто користен реагенс за пурификација на SWCNT претставува азотната киселина, која може да го отстрани аморфниот јаглерод, како и металните честички. Успешно извршени прочистувања на јаглеродни наноцевки се извршени со  $\text{HNO}_3$ , раствор од  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ , раствор од  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HCl}$ . Прикажано е дека со раствор од концентрирани  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (со волуменски однос 3:1) се врши поефективна пурификација во однос пурификацијата со  $\text{HNO}_3$ . Освен пурификацијата, при третирањето со раствор од концентрирани  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (со волуменски однос 3:1) е извршено и сечење на SWCNTs, со што се добиле SWCNT со помал дијаметар и отворени краевина кои биле создадени карбоксилни групи. Што значи дека со оваа постапка може истовремено да се врши и пурификација и површинска функционализација на јаглеродните наноцевки.

- Со помош на **електрохемиска оксидација**, исто така, е извршена пурификација на јаглеродните наноцевки. Со овој метод се врши селективна оксидација на тој начин што CNTs имаат поголема отпорност на електрохемиска оксидација (поради малиот број дефекти) во однос на останатите јаглеродни нечистотиин кои се карактеризираат со поголем број дефекти. Је (Ye) и соработниците по пат на електрохемиска оксидација во кисел раствор (57 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) извршиле пурификација на вертикално наредени MWCNT, со истовремено отворање на краевите на CNT. Тие покажале дека се отстранети заробените метални честички. При испитување на типот на електролитот, овие автори дошле до заклучок дека при користење неутрални раствори како електролит не доаѓало до отворање на врвовите на CNT. За разлика од неутралните, со киселите раствори како електролити, освен отстранувањето на аморфниот јаглерод доаѓа и до растворање на металните честички.

### 5.5.3. Физички метод на пурификација на јаглеродните наноцевки

Јаглеродните наноцевки може успешно да се прочистат со физичките методи благодарение на нивната морфологијата и физичките својства, односно поради различната растворливост, гравитација, физичката големина во однос на нечистотиите. Предноста на физичкиот метод е тоа што по пурификацијата не се уништува структурата на CNT, бидејќи немаме оксидациско третирање, и со тоа се задржуваат посакуваните хемиски и физички својства.

Во физички методи за пурификација спаѓаат: филтрација, центрифугација, високотемпературно жарење, растворливост на CNT со функционални групи и др. Овие методи не се деструктивни.

• **Филтрација** - Разликата во физичката големина, односот должина/ширина и растворливоста на CNT спрема јаглеродните нечистотии и металните честички овозможува ефективно да се одделат првите. Бонард (Bonard) и соработниците извршиле пурификација со помош на филтрација со соникација на MWCNTs. Тие најпрво ги дисперзирале MWCNTs во вода со натриум додецил сулфат (SDS), при што добиле колоидна суспензија. Оваа суспензија била филтрирана со инка која овозможувала при соникацијата на колоидната суспензија да се екстрактираат поголемите честички.

• **Центрифугирање** - Гравитацискиот ефект на честичките во одредена суспензија влијае на раздвојувањето на два различни типа честички со различна маса во цевката за центрифугирање, со што ќе се создадат различни брзини на седиментација. При различни брзини на центрифугирање доаѓа до одделување на нечистотиите и како резултат на тоа на крај се добиваат прочистени јаглеродни наноцевки; при мали брзини може да се отстрани аморфниот јаглерод, додека при големи брзини може да се отстранат јаглеродните наночестички и да останат само CNT суспендирани во растворот. Исто така, успешно е извршена сепарација на SWCNTs од MWCNTs со помош на центрифугална сила во воден раствор од глицерол. Како резултат на разликата на дијаметарот и густината на двата типа јаглеродни наноцевки брзината на седиментација на MWCNT е многу поголема од онаа на SWCNT.

• **Високотемпературно жарење** - Целта на овој метод е целосно да се отстранат металните честички и да се добијат CNTs со висока чистота. Андрус (Andrews) и соработниците добиле прочистени CNT со мал процент на Fe (< 0,01 %, масени) при високо температурно жарење (3000 °C). Исто така, Хуанг (Huang) и соработниците извршиле пурификација со високотемпературно жарење на MWCNT, при што добиле чистота од 99,9 % на притисоци пониски од 10 Pa и температури повисоки од 1500 °C, бидејќи при овие услови дошло до сублимација на металните честички.

• **Растворање на CNTs со воведување функционални групи** - При оваа постапка најпрвин се воведуваат функционални групи на површината на CNT со што се зголемува неговата растворливост во одредени раствори. Потоа со термичко третирање може да се отстранат функционалните групи кои се наоѓаат на површината на CNT со што би се добиле прочистени CNT. Пример за овој начин за пурификација е даден во трудот Nanotubes and Nanofibers, Edited by Yury Gogotsi [111]. Тие измешале SWCNTs со 2 % моноклоробензен (MCB) раствор од полиметилметакрилат (PMMA) со помош на ултразвук. Добиената смеса била хомогенизирана и филтрирана.

Потоа МСВ бил отстранет со испарување при 150 °С, а РММА бил отстранет со негово согорување при 350 °С.

За да се добие висок принос на CNT, како и висока чистота, извршени се разни проучувања со комбинирање на хемиските и физичките методи за пурификација. Бандоу (Bandow) и соработниците успешно пурифицирале SWCNTs со комбинирање на микрофилтрација и оксидација во воздух. Тие најпрвин извршиле микрофилтрација за да се отстранат јаглеродните наночестички, потоа SWCNTs ги подвргнале на оксидација во воздух при 450 °С, па ги врониле во концентрирана HCl (за да ги отстранат металните честички), со што добиле SWCNTs со 90 % чистота. Друг метод, кој ги опфаќа и хемискиот и физичкиот метод, примениле Ли (Li) и соработниците кој опфаќал промивање со киселина на SWCNTs, ултрасонификација и третман на замрзнување во течен азот, со што добиле чистота од 95 % и принос од 40 % масени [40].

## 5.6. Функционализација на јаглеродните наноцевки

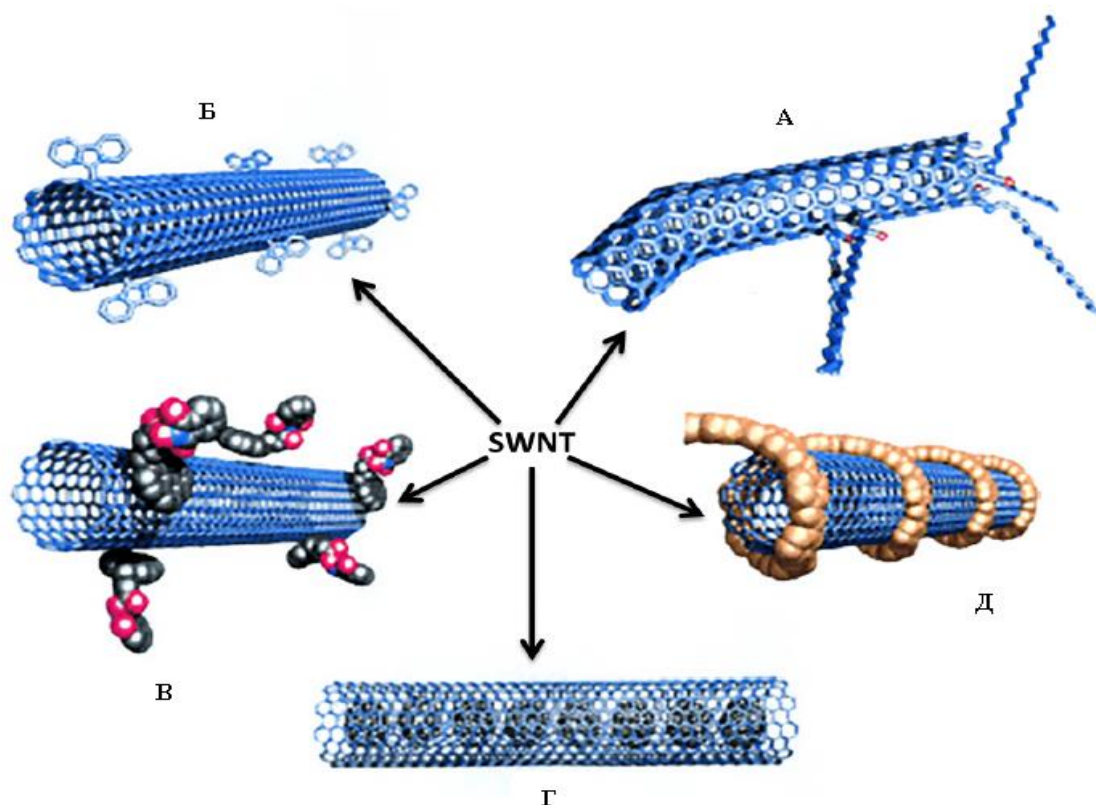
Бројот на научни трудови, научни проучувања кои се поврзани со CNT и областите на нивната примена постојано се зголемува. За да се создаде наноматеријал кој содржи јаглеродни наноцевки што ќе има точно одредена примена потребно е и компонентите кои го сочинуваат тој материјал да бидат претходно соодветно приготвени. Тоа значи дека е потребно јаглеродните наноцевки да бидат третирани со разни методи со кои ќе се добие однапред прецизираната модифицирана структура. Овој услов може да се оствари со разните техники за функционализација на CNTs.

Бидејќи CNT имаат заоблени површини, кои предизвикуваат напрегања во  $sp^2$ -врските, тие може полесно да се модифицираат во однос на графенот, кој има рамна површина. Најголема реактивност CNTs имаат на нивните врвови (полуфулерените), кои дури имаат и поголема реактивност од фулерените поради петтоаголните прстени. Од закривеноста на ѕидот на CNT зависи и неговата реактивност, поголема закривеност дава поголема реактивност на надворешната страна на ѕидот на CNT (со зголемување на дијаметарот се намалува закривеноста на CNT и неговата структура се стреми кон планарна структура која е помалку реактивна), додека внатрешната реактивност на CNT (конкавна закривеност) се карактеризира со многу помала реактивност. Исто така, CNTs кои имаат различна електрична спроводливост поседуваат и различна реактивност. SWCNT кои имаат електрични својства како металите имаат поголема хемиска реактивност од полупроводните SWCNTs (поради поголемата тенденција за давање и примање електрони).

Модификацијата на јаглеродните наноцевки може биде ковалентна, со нарушување на структурата (премин од  $sp^2$  - во  $sp^3$  - хибридизација) и нековалентна (при која CNT си ја задржува својата  $sp^2$  - хибридизација).

Според Хирш (Hirsch), разните пристапи за функционализација на SWCNT може да се поделат во 5 групи:

1. Функционализација на местата каде што има дефекти во структурата;
2. Ковалентна функционализација на страничниот ѕид;
3. Нековалентна ексоедрална функционализација со амфибилни молекули или сурфактанти (површински активни супстанции);
4. Нековалентна ексоедрална функционализација со полимери;
5. Нековалентна ендоедрална функционализација со, на пр:  $C_{60}$ .



Слика 5.25. Пристапи за функционализација на SWCNT: А) Функционализација на местата каде што има дефекти во структурата; Б) Ковалентна функционализација на страничниот ѕид; В) Нековалентна ексоедрална функционализација со амфибилни молекули или сурфактанти (површински активни супстанции); Г) Нековалентна ексоедрална функционализација со полимери; Д) Нековалентна ендоедрална функционализација со, на пр:  $C_{60}$ .

Јаглеродните наноцевки по нивното добивање поседуваат разни типови дефекти (пет-седумчлени прстени кои се нарекуваат Stone-Wales дефекти,  $sp^3$ -хибридизирани дефекти и вакансии во прстенестата хексагонална  $sp^2$ -хибридизирана структура на ѕидот на CNT). При гореспоменатите хемиски метод во

течна фаза при пурификација со киселини (концентрирани  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ) може да дојде до создавање дефекти на површината на CNT. Исто така, карбоксилна киселина, кетон, алкохол и естерски групи при процес на оксидација се формирани на страните со дефекти кај јаглеродните наноцевки.

Ковалентната функционализација на страничниот ѕид на CNTs може да се изврши со разни типови реакции. Еден од начините е флуоринација на SWCNT со флуор при температури од 150 до 600 °C. Исто така, можно е и додавање арил радикали и алкил радикали кои се фотоиндуцирани од перфлуороалкил јодид на страничниот ѕид на CNT.

При нековалентната функционализација на CNT со амфифилни<sup>4</sup> молекули, вторите стапуваат во нековалентната хидрофобна интеракција со закривената  $sp^2$ -хибридизирана хексагонална површина на CNT, додека хидрофилните делови на амфифилната молекула се изложени кон водениот раствор. На овој начин може да се оствари растворливост на CNT во вода. Пример за оваа постапка е обвиткување на SWCNTs со полимерите: поливинилпиролон (PVP) и полистиренсулфонат (PSS). При обвиткување на SWCNT со овие полимери се овозможила растворливост на јаглеродните наноцевки во вода. Нековалентна функционализација на CNT, исто така, е остварена и со сурфактанти, како што се дезоксихолна киселина (DOC) и тауродезоксихолна киселина (TDOC), кои се покажале како многу ефикасно средство за функционализација, при што се зголемила растворливоста на SWCNT. Останати сурфактанти со кои може да се функционализираат SWCNTs, при што може да се оствари нивна ефективна дисперзност, се натриум додецил сулфат (SDS) и натриум додецилбензен сулфонат (SDBS). Сурфактантите може да ги поврзат хидрофобните делови со страничните ѕидови на CNT кои, исто така, се хидрофобни, а хидрофилниот дел на сурфактантот да биде во контакт со растворот. Како резултат на тоа се добива добра растворливост на функционализираното CNT.

Нековалентната ексодрална функционализација на CNT со полимери е интензивно проучувана и се објавени голем број публикации за овој тип на функционализација. Танг (Tang) и соработниците успеале нековалентно да функционализираат CNT со поли(фенил ацетилен) (PPA), со што овој полимер бил обвиткан околу CNT и со тоа се зголемила растворливоста на наноцевката. Исто така, SWCNTs биле обвиткани со други типови полимери, како што се: поли-{(*m*-фенилен-винилен)-ко-[(2,5-диоктилокси-*p*-фенилен)-винилен]} (PmPV) [97] и поли{2,6-пиридиниленилвинилен)-ко-[(2,5-диоктилокси-*p*-фенилен)винилен]} (PPyPV).

---

<sup>4</sup> Амфифилни (амфипатични) молекули - хемиско соединение кое поседува хидрофилни (поларни) и липофилни својства, односно тие поседуваат хидрофобни и хидрофилни делови.



### 5.6.1. Електрохемиска функционализација на јаглеродните наноцевки

Освен по хемиски пат, функционализација на јаглеродните наноцевки може да се изврши ефикасно и по електрохемиски пат. Предност на електрохемиската модификација е тоа што со оптимизирање на параметрите на електрохемискиот процес, односно со правилно водење на процесот на електрохемиска функционализација може да се контролира и степенот на функционализација на јаглеродните наноструктури и на тој начин би се добиле и посакуваните својства и карактеристики на добиениот наноматеријал. Со електрохемискиот начин на модификација, исто така, може да се постигне ковалентна и нековалентна функционализација на јаглеродните наноцевки. Во прилог се прикажани неколку постапки за електрохемиска модификација на CNT, како и нивниот потенцијал за примена на така модифицираните CNT во разни практични уреди.

Марото (Maroto) и соработниците демонстрирале техника за создавање pH сензор чијашто осетливост на pH е остварена со ковалентно поврзување на аминокислотни фенил радикали со индивидуални SWCNT кои имаат електрични својства како металите (Metalic SWCNT) по пат на електрохемиска модификација.

SWCNT биле создадени со методот со електричен лак. Така добиените SWCNT биле исталожени од водена дисперзија на  $n^+$  - допингуван силициумов супстрат со термички добиен  $\text{SiO}_2$  (дебелина 200 nm). Индивидуалните наноцевки биле поврзани со 15 nm дебела AuPd електрода со 0,3 nm титан како промотор за адхезија.

Електрохемиската модификација на овој тип на SWCNTs била изведена во електрохемиска ќелија со примена на -450 mV во однос на псевдоредоксната електрода од платина за време од 30 секунди во N, N - диметилформамид (DMF), кој содржел 0,1 M 4 - диаз - N, N - ди - етиланилин тетрафлуороборат и 0,1 M  $\text{LiClO}_4$ , како електролит. По секоја ЕСМ, примероците биле загревани на 100 °C за време од 1 час за да се отстранат молекулите од растворот.

Користејќи циклична волтаметрија, тие извршиле електрохемиска полимеризација на винил карбазол (VK) во опсег на потенцијалот од -0,8 до 1,8 V во однос на Ag/AgCl електродата во конвенционална триелектродна ќелија. За добивање на поли(N-винил карбазол) (PVK) и PVK- функционализирани CNT, како работна електрода користеле Pt или CNT филм исталожен на 1 cm<sup>2</sup> Pt плочка. Спротивната електродата била направена од спирална Pt жица. Потенцијалот на работната електрода бил мерен во однос на Ag/Ag<sup>+</sup>.

Како електролит за полимеризација бил користен раствор од  $6 \cdot 10^{-3}$  M VK и  $10^{-1}$  M  $\text{LiClO}_4$  во ацетонитрил (AN).

При анализата овој тим забележал дека PVK-функционализираниот CNT композит им ги подобрил перформансите на SWCNT како активен материјал кој може да се користи во суперкондензаторите.

Исто така, извршено е ефикасно електрохемиско третирање на CNTs во раствор од ацетонитрил, при што со понатамошна сонификација во етанол јаглеродните нанопевки може да се деформираат и пресечат. Тие укажале дека на тој начин деформираните и скратените CNTs имаат потенцијал да станат добар кандидат за многу потенцијални апликации, како што се складирање енергија, биосензорите итн.

Синтезата на MWCNTs била изведена со разложување на етилен на Co-Ni наночестички кои биле исталожени на влакна од јаглеродна хартија во специјално дизајниран реактор. Co-Ni наночестичките како катализатори потпомагале во растот на MWCNTs со разложување на етиленот на 850 °C. Растот на MWCNTs на јаглеродна хартија како супстрат покажал добар електричен контакт помеѓу CNT и супстратот.

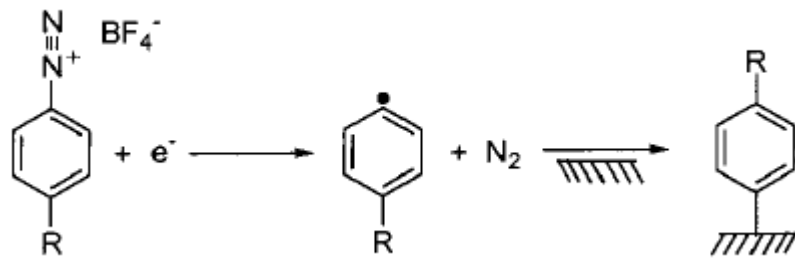
Електрохемиското и соникациското третирање се одвивале на следниов начин:

Јаглеродната хартија покриена со CNT била искористена како работна електрода. Електрохемиската ќелија се состоела од гореспоменатата електрода како работна електрода, Ag/AgClO<sub>4</sub> како референтна електрода, Pt намотка како контраелектрода и прочистен ацетонитрил раствор со 0,1 M тетрабутил амониум перхлорат (TBAF) како помошен електролит.

Процесот се одвивал со електрохемиски потенцијал помеѓу -2,0 и +2,0 V ( во однос на Ag/AgClO<sub>4</sub>) со брзина на скенирање од 0,5 V/s.

По овој третман, јаглеродната хартија покриена со модифицирани CNT била отстранета од растворот и била промиена редоследно со ацетонитрил, метанол и двојно дестилирана, дејонизирана вода, и потоа била исушена. Потоа оваа CNT-обложена хартија била ставена во стаклено шишенце со етанол и била подложена на соникација при 40 kHz за време од 30 минути. Авторите укажале дека должината на пресечените CNTs изнесувала од неколку стотици нанометри до неколку нанометри, при што нивната должина може да биде контролирана со бројот на циклусите при потенциодинамичкиот метод на електрохемиското третирање.

SWCNT со мал дијаметар биле добиени со хемиско таложење од гасна фаза со метални катализатори, како прекурсор бил користен јаглерод моноксид, а како катализатор железо карбонил Fe(CO)<sub>5</sub>.



**Слика 5.26.** Електрохемиска редукција на арил диазониумова сол, која дава реактивен радикал кој ковалентно се прикачува на јаглеродната површина.

Апаратурата за електрохемиска дериватизација била составена од 3-електродна ќелија, со  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  како референтна електрода, а жица од Pt како спротивна електрода. Како работна електрода се користел тенок слој кој бил создаден од собрани CNT (Bucky paper).

"Bucky paper" била поврзана со метална штипка и вронета во ацетонитрил раствор од диазониумова сол (кој бил 0,05 M и 0,01 M, во зависност од користената диазониумова сол) и тетра-*n*-бутиламониум тетрафлуороборат (0,05 M). Процесот се одвива потенциостатски со константен напон од -1,0 V за време од 30 минути.

Електрохемиски модифицираната "bucky paper" електрода била премиена со ацетонитрил, 2-пропанол и хлороформ и исушена под вакуум на собна температура.

Авторите покажале дека по функционализацијата значително им се подобрила растворливоста на добиените CNTs во органски растворувачи. Исто така, тие укажале дека оваа техника на модификација на CNTs може да се искористи за полесно добивање полимерни композити со јаглеродни наноцевки, како и за примена во молекуларната електроника.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162-163, (1985).
2. Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon. *Nature*: 354, 56–58, (1991).
3. Mouras S. et al. Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. *Revue de Chimie Minerale*: 24, 572, (1987).
4. Peierls R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare* 5, 177-222, 1935.
5. L. D. Landau, Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*: 11, 26-35, (1937).
6. Mermin N. D. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*: 176, 250-254, (1968).
7. Zinke-Allmang M., L. C. Feldman, M. H. Grabow, Clustering on surfaces. *Surf.Sci.Rep*: 16, 377– 463, (1992).
8. Mikhail I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today: Volume 10, Issues 1 2*, 20–27, (2007).
9. Novoselov K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl Acad. Sci.: USA* 102, 10451- 10453, (2005).
10. Jamie H. Warner et al. *Graphene: Fundamentals and emergent application.*, Elsevier: ISBN: 978- 0-12-394593-8, (2012).
11. Васа Бошевска, Општа и неорганска хемија 1 и 2, Скопје: Унив. “Св. Кирил и Методиј”, (2007). 155
12. Dresselhaus M.S., G. Dresselhaus, R. Saito, Physics of carbon nanotubes. *Carbon* 33: 883–891, (1995).
13. A. H. Castro Neto et al. The electronic properties of graphene. *Rev.Mod.Phys.*: 81,109–162, (2009).
14. Novoselov K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438: 197–200, (2005).
15. Morozov S. V. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys.Rev.Lett.*: 100, 016602, (2008).
16. Adamet S. al. A self-consistent theory for graphene transport. *PNAS* 104, 18392, (2007).
17. [88] Akturk A., N. Goldsman, Electron transport and full-band electron–phonon interactions in graphene. *Journal of Applied Physics*: 103, 5, 53702 – 53708, (2008).
18. Charlier, J. C., X. Blase, S. Roche, Electronic and transport properties of carbon nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*: 79, 677–732, (2007).
19. Novoselov K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306: 666–669, (2004).
20. Bolotin K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.*: 146, 351–355, (2008).

21. Dean C.R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nano* 5: 10, 722–726, (2010).
22. Du X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nano.* 3: 8, 491, (2008).
23. Klein O. Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac. *Z. Phys.* 53, 157–165, (1929).
24. Katsnelson M. I., K. S. Novoselov, A. K. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Phys.*: 2, 620, (2006).
25. Allain P. E., J. N. Fuchs, Klein-tunneling in graphene: optics with massless electrons. *Eur. Phys. J. B* 83: 301–337. (2011).
26. Rossi E. et al. Signatures of Klein tunnelling in disordered graphene p-n-p junctions. *Phys. Rev. B* 81: 121408, (2010).
27. Wu J., W. Pisula, K. Mullen, Graphene as potential material for electronics. *Chem.Rev.*: 107, 718 – 747, (2007).
28. Lotya M. et al. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 3611-3620, (2009).
29. Green A. A., M. C. Hersam, Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation. *Nano Lett.* 9: 4031-4036, (2009).
30. Chen S. et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano* 5: 1321– 1327, (2011).
31. Stankovich S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*: 45, 1558–65, (2007).
32. Geng Y., S. J. Wang, J. K. Kim, Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *J. Colloid. Interface Sci.*: 336, 592–8, (2009).
33. Wei T. et al. Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ Reduction extractive dispersion. *Carbon*: 47, 2290–9, (2009). 156
34. Liu N. et al. One step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphene. *Adv. Funct Mater.*: 18, 1518–25, (2008).
35. Niyogi S. et al. Solution properties of graphite and graphene. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7720–1, (2006).
36. Park S. et al. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater.*: 20, 6592–4, (2008).
37. Lewandowska M. et al. Structure and properties of nano-sized Eurofer 97 steel obtained by hydrostatic extrusion. *J. Nucl. Mater.*: 386-8, 499–502, (2009).
38. Bourlinos A. B., et al. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Chem. Mater.*: 19, 6050–5, (2003).
39. Lomeda J. R. et al. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J. Am. Chem. Soc.*: 130, 16201–6, (2008).
40. Li D. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* 3, 101–5, (2007).

41. Zhang D. D., S. Z. Zua, B. H. Hana, Inorganic–organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets. *Carbon*: 47, 2993–3000, (2009).
42. Bekyarova E. et al. Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1336–1337, (2009).
43. Boukhvalov D. W., M. I. Katsnelson, Chemical functionalization of graphene with defects. *Nano Lett.*: 8, 4373–4379, (2008).
44. Boukhvalov D. W., M. I. Katsnelson, Enhancement of chemical activity in corrugated graphene. *J. Phys. Chem.: C* 113, 14176–14178, (2009).
45. Ohta T. et al. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science* 313: 951–954, (2006).
46. Chen W. et al. Surface p-type doping of epitaxial graphene. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10418–10422, (2007).
47. Bai H. et al. Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline. *Chem. Commun.*: 1667–1669, (2009).
48. Odom, T.W. et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* 391: 62–64, (1998).
49. Wildöer J. W. G. et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* 391: 59–62, (1998).
50. Hamada N., S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*: 68, 1579–1581, (1992).
51. Kleiner A, S. Eggert, Curvature, hybridization, and STM images of carbon nanotubes. *Phys Rev. B*: 64, 113402, (2001).
52. Yu O. et al. The rehybridization of electronic orbitals in carbon nanotubes. *Chin Phys B*: 17, 3123–3127, (2008).
53. Saito R., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, (1998).
54. Thess A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*: 273, 483–487, (1996).
55. Hata K. Waterassisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science* 306:1362–1364, (2004). 157
56. Rümeli M. H. et al. Oxide-driven carbon nanotube growth in supported catalyst CV. *J. Am. Chem. Soc.*: 129, 15772–15773, (2007).
57. Tans S. J., A. R. M. Verschueren, C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*: 393, 49–52, (1998).
58. Appenzeller J. et al. Multimode transport in schottkybarrier carbon-nanotube field-effect transistors. *Phys. Rev. Lett.*: 92, 226802, (2004).
59. Kreupl F. et al. Carbon nanotubes in interconnect applications. *Microelectron Eng.* 64, 399–408, (2002).
60. Hersam M. C. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnol.*: 3, 387–394, (2008).

61. Lemasson F. et al. Debundling, selection and release of SWNTs using fluorene-based photocleavable polymers. *Chem. Commun.*: 47, 7428–7430, (2011).
62. Osman M. A., A. W. Cummings, D. Srivastava, Thermal properties of carbon nanotubes. *Topics Appl. Phys.*:109, 154–187, (2007).
63. Maultzsch J. et al. Phonon dispersion of carbon nanotubes. *Solid State Commun.*: 121, 471–474, (2002).
64. Berber S., Y. Kwon, D. Tomanek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613–4616, (2000).
65. Lindsay L., D. A. Broido, N. Mingo, Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: beyond the relaxation time approximation and phonon-phonon scattering selection rules. *Phys. Rev. B* 80, 125407/1–125407/7, (2009).
66. Gu Y., Y. Chen, Thermal conductivities of single-walled carbon nanotubes calculated from the complete phonon dispersion relations. *Phys. Rev. B* 76, 134110/1–134110/9, (2007).
67. Osman M. A., D. Srivastava, Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*: 12, 21–24, (2001).
68. Shenogin S. et al. Effect of chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites. *Appl. Phys. Lett.*: 85, 2229–2231, (2004).
69. Liu C. H., S. S. Fan, Effects of chemical modifications on the thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Appl. Phys. Lett.*: 86, 123106/1–123106/3, (2005).
70. Durgun E. et al. Energetics and electronic structures of individual atoms adsorbed on carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 108, 575–582, (2004).
71. W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto, D.R.M. Walton and P.J.F. Harris, *Nature*, 377 (1995) 687
72. W.K.Hsu, M.Terrones, J.P.Hare, H.Terrones, H.W.Kroto and D.R.M.Walton, *Chem. Phys. Lett.* 262(1996)161
73. G.Z.Chen, X.Fan, A.Luget, M.S.P.Shaffer, D.J.Fray and A.H.Windle, *J.Electroanal.Chem.*, 446(1998) 1-6
74. G.Z.Chen, I. Kinloch, M.S.P.Shaffer, D.J.Fray and A.H.Windle, *High Temperature Material Processes*, 2 (1998) 459-469.
75. Anita Grozdanov, Perica Paunović, Violeta Vasilevska-Nikodinovska, Aleksandar Dimitrov, Volodymyr Yukhymchuk, Igor Stojkovski, Zorica Arsova, Structural analysis of X-Ray irradiated carbon nanostructures, *Material Science and Engineering International Journal* (2019) 3/4, 141-145
76. A. Tomova, Gennaro Gentile, Anita Grozdanov and Aleksandar Todor Dimitrov, Functionalization and Characterization of MWCNT Produced by Different Methods, Article in *Acta Physica Polonica Series a* 129(3):405-408 • March 2016.
77. A.T. Dimitrov, A. Ademi, A. Grozdanov, P. Paunović, " Production and Characterization of MWCNTs Produced by Non Stationary Current Regimes in Molten LiCl", *Applied Mechanics and Materials*, 328, 772-777 (2013).

78. Aleksandar T. Dimitrov, Ana Tomova, Anita Grozdanov, Orce Popovski, Perica Paunović, "Electrochemical production, characterization, and application of MWCNTs" DOI 10.1007/s10008-012-1896-z, *J Solid State Electrochem* (2013) 17:399–407
79. Carsten Schwandt, Aleksandar T. Dimitrov, Derek J. Fray, High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes from graphite by molten salt electrolysis, *CARBON*, 50 (2012) 1311–1315 (IF 5.378)
80. A.T. Dimitrov, A. Tomova, P Paunovic and A Grozdanov, Physical Characterisation of CNT's produced by Electrolysis in Molten LiCl, FRAY INTERNATIONAL SYMPOSIUM, Cancun, Mexico, 27 Nov-01 Dec 2011.
81. Carsten Schwandt, Aleksandar T. Dimitrov, Ali R. Kamali, Derek J. Fray 1, THE PREPARATION OF NANOSCALE CARBON FROM GRAPHITE VIA MOLTEN SALT ELECTROLYSIS, FRAY INTERNATIONAL SYMPOSIUM, Cancun, Mexico, 27 Nov-01 Dec 2011,
82. C.Schwandt, A.T.Dimitrov, D.J.fray, The preparation of nano-structured carbon materials by electrolysis of molten lithium chloride at graphite electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 647 (2010)150-158
83. A.Dimitrov, New materials for 21st century – Carbon Nanotubes, *Journal of Engineering creation and technology*, Skopje, Macedonia, 1, 16-26 (2006)
84. A.T. Dimitrov, G.Z. Chen, I.A. Kinloch and D.J. Fray, A Feasibility study of Scaling-up the Electrolytic Production of Carbon Nanotubes in Molten Salt, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 91-102
85. Dimitrov A.T., et al. Production and Characterization of MWCNTs Produced by Non Stationary Current Regimes in Molten LiCl. *Applied Mechanics and Materials*: 328, 772-777, (2013).
86. Dimitrov A. T. et al. Electrochemical production, characterization, and application of MWCNTs. *J. Solid State Electrochem.*: 17, 399–407, (2013).
87. Schwandt Carsten, Aleksandar T. Dimitrov, Derek J. Fray, High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes from graphite by molten salt electrolysis. *Carbon*: 50, 1311–1315, (2012).
88. Dimitrov A. T. Study of Carbon Nanotubes Production by Electrolysis in Molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 28, No. 1, pp. 111–118, (2009).
89. I.A Kinloch, PhD Thesis, University of Cambridge, UK, 2001
90. G.Kaptay, I.Sytchev, J.Miklosi, P.Nagy, P.Poczik, R.Papp and E.Kalman, *Progress in Molten Salt Chemistry* 1, vol. 1 (2000) p.257
91. W.K.Hsu, J.Li, H.Terrones, M.Terrones, N.Grobert, Y.Q.Zhu, S.Trasobares, J.P.Hare, C.J.Pickett, H.W.Kroto and D.R.M.Walton, *Chem. Phys. Lett.* 301(1999)159-166



92. Anantram M. P., F. Leonard, Physics of carbon nanotube electronic devices. *Rep. Prog. Phys.*: 69, 507–561, (2006).
93. Bradley K. et al. Short-channel effects in contact-passivated nanotube chemical sensors. *Appl. Phys. Lett.*: 83, 3821, (2003).
94. Cao Q., J. A. Rogers, Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects. *Adv. Mater.*: 21, 29, (2009).
95. Saito Y., S. Uemura, Field emission from carbon nanotubes and its applications to electron sources. *Carbon*:38, 169–182, (2000).
96. Modi A. et al. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. *Nature*: 424, 171, (2003).
97. Dai L. et al. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. *Small*: 8, 1130, (2012).
98. Evanoff K. et al. Towards ultrathick battery electrodes: aligned carbon nanotube-enabled architecture. *Adv. Mater.*: 24, 533, (2012). 158
99. Roy S. et al. Direct electrical measurements on single-molecule genomic DNA using single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett*: 8, 26–30, (2008).
100. A.Grozdanov, A. Tomova, P. Paunović, A. T. Dimitrov, Polymer Nanocomposite Films with Functionalized MWCNTs, *Applied Mechanics and Materials*, 328, 778-783 (2013)
101. Perica Paunović, Aleksandar T. Dimitrov, Orce Popovski, Evelina Slavcheva, Anita Grozdanov, Elefteria Lefterova, Djordji Petruševski and Svetomir Hadži Jordanov, Effect of Activation/Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) on Activity of Non-platinum Based Hypo-Hyper d-Electrocatalysts for Hydrogen Evolution, *Material Research Bulletin*, 44, 1816-1821 (2009)
102. Aleksandar Petrovski, Perica Paunovi, Roberto Avolio, Maria E. Errico, Mariacristina Cocca, Gennaro Gentile, Anita Grozdano, Maurizio Avella, John Barton, Aleksandar Dimitrov, Synthesis and characterization of nanocomposites based on PANI and carbon nanostructures prepared by electropolymerization. *Materials Chemistry and Physics* 185, 83-90, (2017).
103. P. Paunović, A. T. Dimitrov, O. Popovski, D. Slavkov and S. Hadži Jordanov, Use of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTS) as a support material in complex electrocatalysts for hydrogen evolution, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, 26, 87-93(2007).
104. A. Grozdanov, A. Petrovski, M. Avella, P. Paunovic, M. E. Errico, R. Avolio, G. Gentile, F. De Falco, A. T. Dimitrov, Spectroscopically Study of Nanocomposites Based on PANI and Carbon Nanostructures for pH Sensors, *Bulgarian Chemical Communications*, 51 Special Issue D (2019) 36-41.
105. Katerina Atkovska, Kiril Lisickov, Gordana Ruseska, Aleksandar T. Dimitrov, Anita Grozdanov, "Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and

nanosorbents: A Review", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53, 2, 202-219 (2018)

106. Anita Grozdanov, Aleksandar Petrovski, Perica Paunovic, Aleksandar T. Dimitrov, Maurizio Avella, "MWCNT/Polyaniline Nanocomposites used for pH Nanosensors of Marine waters", pp.231-238, Springer international Publishing AG 2018
107. Anita Grozdanov, Katerina Atkovska, Kiril Lisickov, Gordana Ruseska, Aleksandar T. Dimitrov "Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater using Bio- and Nanosorbents", pp 239-244, Springer international Publishing AG 2018.
108. Ana Tomova, Gennaro Gentile, Anita Grozdanov, Maria E. Errico, Perica Paunovic, Maurizio Avella and Aleksandar T. Dimitrov, "Multinanosensors Based on MWCNTs and Biopolymer Matrix - Production and Characterization", *Acta Physica Polonica Series A* 132(4):1251-1255(2017).
109. Mishela Temkov, Aleksandar Petrovski, Emilija Gjorgieva, Emil Popovski, Maja Lazarova, Ivan Boev, Perica Paunovic, Anita Grozdanov, Aleksandar, Dimitrov, Aliaksandr Baidak, Albert, Krastanov, Inulinase immobilization on polyethylene glycol/polypyrrole multiwall carbon nanotubes producing a catalyst with enhanced thermal and operational stability, *Eng Life Sci.* 2019;19:617–630.
110. A. Grozdanov, A. Petrovski, M. Avella, P. Paunovic, M. E. Errico, R. Avolio, G. Gentile, F. De Falco, A. T. Dimitrov, Spectroscopically Study of Nanocomposites Based on PANI and Carbon Nanostructures for pH Sensors, *Bulgarian Chemical Communications*, 51 Special Issue D (2019) 36-41.
111. *Nanotubes and Nanofibers*, Edited by Yury Gogotsi, Drexel University, Philadelphia, Pensilvania, Taylor and Francis, USA, 2006

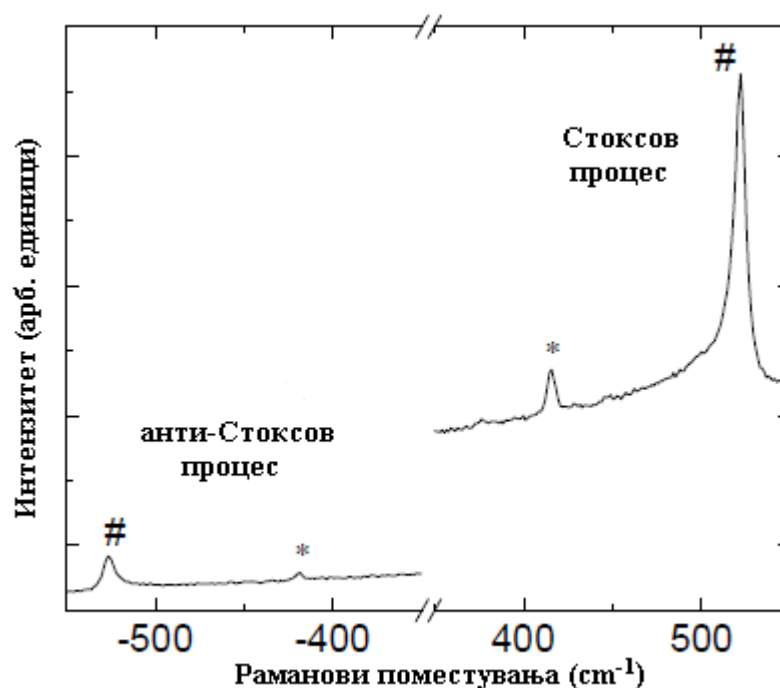
# Поглавје 6

## Карактеризација

Карактеризацијата на наноматеријалите и наноструктурите во голема мера е базирана на техниките за површинска анализа и конвенционалните методи за карактеризација кои се развиени за крупните материјали. На пример, Рамановата спектроскопија интензивно се користи за докажување на степенот на среденост и слоевитоста на графенот и јаглеродните наноцевки; XRD значително се користи за детерминирање на кристалноста, кристалните структури и константите на решетката на наночестичките, наножиците и тенките филмови; SEM и TEM заедно со електронската дифракција вообичаено се користат за карактеризација на наночестичките; оптичката спектроскопија се користи за определување на големината на полупроводничките квантни точки. SPM е релативно нова техника за карактеризација и наоѓа широка примена во нанотехнологијата. Двата главни члена на SPM фамилијата се скенирачката тунелирачка микроскопија (STM) и микроскопијата со атомска сила (AFM). Иако двете STM и AFM претставуваат прецизни техники за добивање површинска слика кои може да создадат топографски слики за површината со атомска резолуција во сите три димензии, комбинирајќи со соодветно дизајнирани врски, STM и AFM имаат најдено мошне широк спектар на примена, како, на пример, во нанозасекување, нанолитографија и дизајнираното самоформирање. Скоро сите цврсти површини, независно од тоа дали се цврсти или меки, електроспроводливи или не, може да бидат проучувани со STM и AFM. Површините може да бидат проучувани во гасна средина (воздух или вакуум) или во течна средина. Во понатамошниот текст, накратко ќе ги продискутираме гореспоменатите техники за карактеризација и нивната примена во нанотехнологијата.

## 6.1. Раманова спектроскопија

Кога светлината е расеана од една молекула повеќето фотони се расеани еластично, и ова расејување се нарекува Рејлиево расејување. Меѓутоа, мал дел од фотоните (приближно 1 во  $10^7$  фотони) подлежат на нееластично расејување поради промената во елементарната ексцитација на материјалот кој се користи како примерок. Процесот кој води кон ова нееластично расејување се нарекува Раманов ефект по неговото откривање од страна на индискиот физичар, Ч. В. Раман во 1928 [2]. Рамановото расејување може да се појави со промена во вибрационата енергија на молекулата. Со други зборови, тоа може да предизвика создавање (Стоксов процес) или поништување (анти-Стоксов процес) на фотон. Застапеноста на фотоните во возбудена состојба е функција од температурата. Оттука, интензитетот на Рамановото поместување кој се појавува поради анти-Стоксовиот процес е секогаш послаб во однос на оној кој се појавува за време на Стоксовиот процес (слика 6.1.)



Слика 6.1. Разликата помеѓу Стоксовите и анти-Стоксовите поместувања од Рамановиот спектар на собна температура („\*“ покажува пик на силициум, а „#“ покажува пик на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

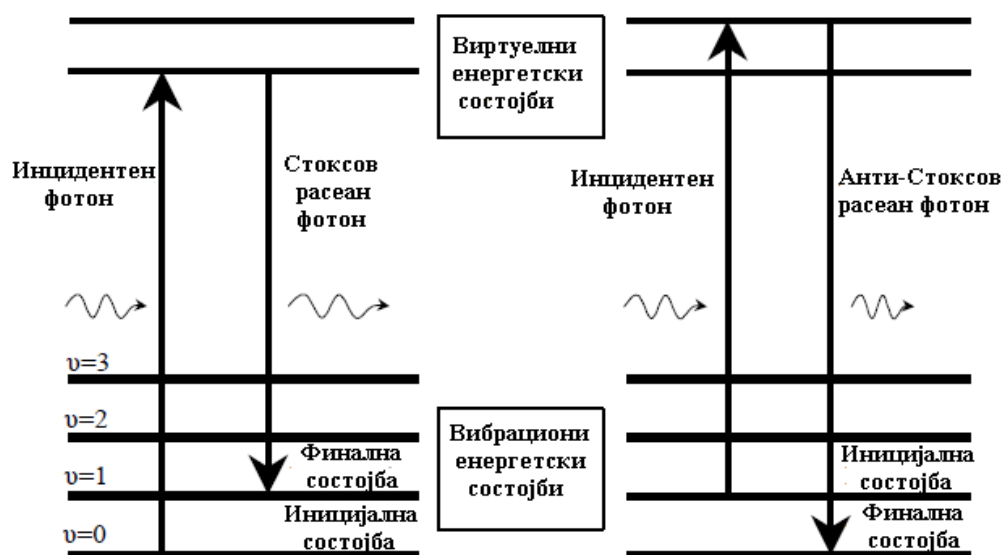
Појавата на Рамановиот ефект е едноставна и се случува за приближно  $10^{-14}$  секунди или за помалку. Меѓутоа, теоријата за Рамановото расејување е далеку од елементарна. Потребни се теоријата на групи и теоријата на пертурбации од повисок ред за да се објасни правилно овој феномен. Додека, во класичната физика, интеракцијата може да се разгледува како пертурбација на молекуларното електрично поле, во квантната механика расејувањето е објаснето како една ексцитација до виртуелно ниво кое е со пониска енергија од реалниот премин на електронот со приближно

коинцидентна деексцитација и промената во вибрационата енергија. На слика 6.2. е прикажан карактеристичен дијаграм на енергетски зони од Раманово расејување.

Разликата во енергиите помеѓу инцидентниот фотон и Рамановиот расеан фотон е еднаква со енергијата на вибрацијата од расеаната молекула која е карактеристична за разни молекули. Делот од интензитетот од расеаната светлина наспроти енергетската разлика помеѓу инцидентниот и расеаниот фотон претставува Раманов спектар. Нумерички, Рамановото поместување (во  $\text{cm}^{-1}$ ) може да биде пресметано со помош на равенката 6.1.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{инцидентен}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{расеан}}} \quad (6.1)$$

каде,  $\lambda_{\text{инцидентен}}$  и  $\lambda_{\text{расеан}}$  се бранова должина (во  $\text{cm}$ ) на инцидентните и расеаните фотони, респективно.

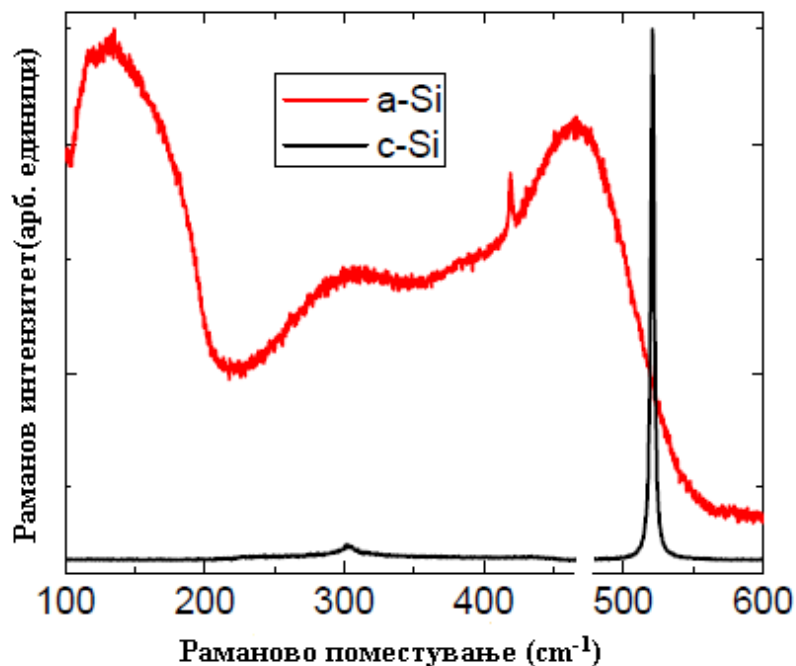


Слика 6.2. Дијаграм на енергетски нивоа за Раманово расејување. а) Стоксово расејување, б) Анти-Стоксово расејување

Енергијата и поместувањето во Рамановиот спектар главно се дефинирани од молекуларните параметри и параметрите во околината, како што се атомската маса, редот на атомска врска, молекуларните супституенти и молекуларната геометрија. Како посебен случај, разликата во Рамановиот спектар помеѓу кристален силициум (c-Si) и аморфен силициум (a-Si) е дадена на слика 6.3).

Површински подобро Раманово расејување (SERS) и резонантно подобро Раманово расејување (RERS) се два подобрени метода кои го интензивираат Рамановото расејување на површината и на одредена бранова должина, респективно. SERS методот е базиран на подобрувањето на електромагнетното поле кое се создава на површината на металот. Сребрени или златни колоиди нашироко се користат за

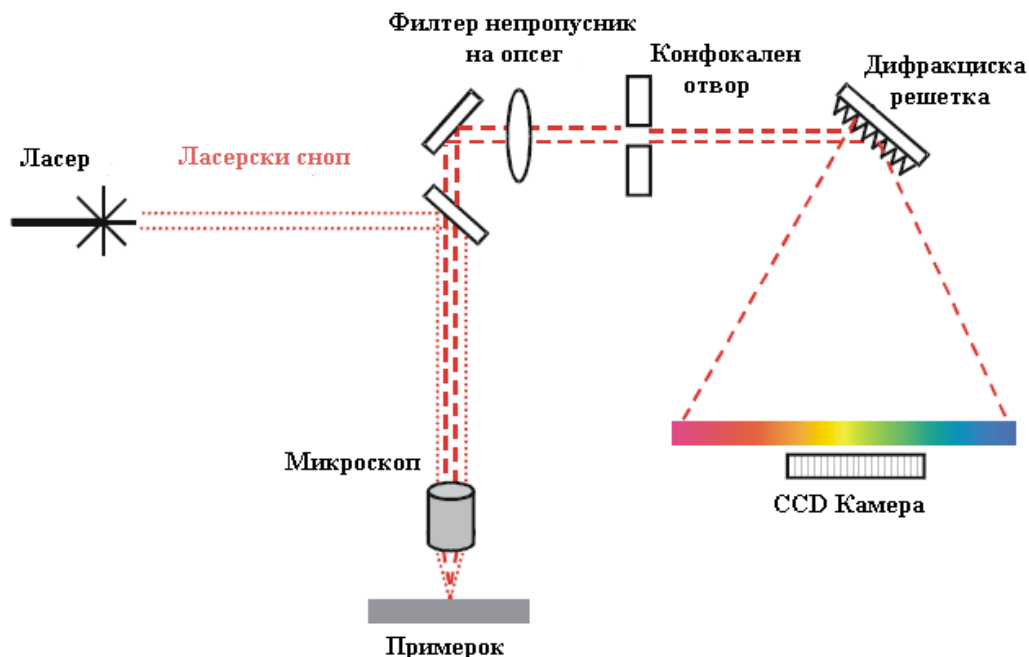
подобрување. Кога брановата должина на ексцитирачкиот ласер се совпаѓа со електронскиот спектар на една молекула, интензитетот на некои активни Раманови вибрации се зголемува за фактор од  $10^2$  – до  $10^4$ . Освен тоа, воведувањето на техниките на блиско поле овозможи да се користат NSOM сонди наместо микроскопи во Рамановата спектроскопија [3].



Слика 6.3. Раманов спектар на аморфен силициум и кристален силициум

### 6.1.1. Инструментација

Сер Ч. В. Раман користел филтрирана сончева светлина како монохроматски извор, обоен филтер како монохроматор и човечко око како детектор. Бидејќи интензитетот на расаната Раманова светлина е многу слаб, потребен е монохроматски извор со висока моќност. Поради тоа, оваа техника стана нашироко користена и комерцијализирана по пронаоѓањето на ласерот. На слика 6.3. е претставен шематски приказ на мерење со Рамановата спектроскопија во  $180^\circ$  геометрија. Истовремено, како широко користени монохроматски извори се користат He-Ne (632 nm), Ar<sup>+</sup> (488 nm и 514 nm) и Nd: YAG (532 nm), останатите извори за ултравиолетовата светлина (UV), видливата светлина (VIS) и блиската инфрацрвена светлина (NIR), исто така, се достапни. Изворот во системот бара висока моќност поради малата веројатност на Рамановиот процес.



Слика 6.3. Шематски приказ на конфокален микро-Рамановиот спектрометар

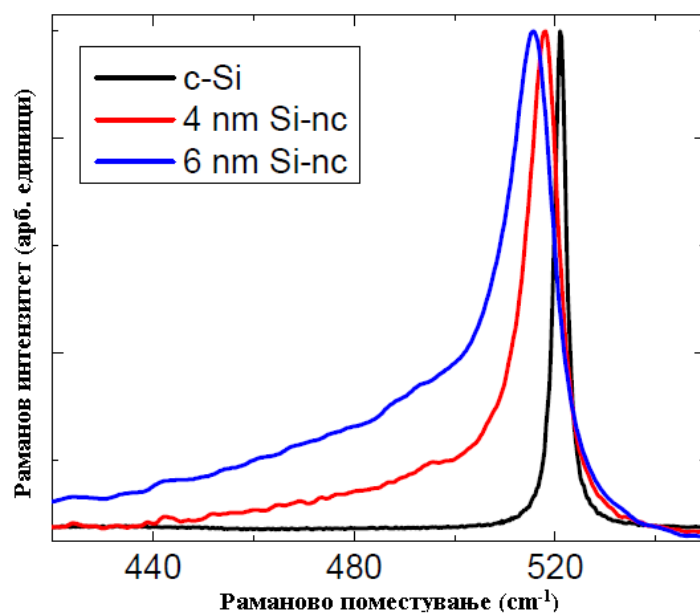
Елементи со спрегнато полнење (CCD), фотомултипликаторни цевки (PMT) или полупроводнички детектори се нашироко користени за детекција на светлината. Помеѓу овие, CCD се извршува во повеќеканален режим за добивање слики, што го скратува потребното време за отчитување на спектарот, и затоа е од особен интерес. Рамановиот спектрометар може да биде дисперзивен или недисперзивен. За разлика од дисперзивните системи кои се состојат од решетка или призма за одделување на боите, недисперзивните системи вклучуваат Мајкелсонов интерферометар за оваа цел и се нарекува Рамановиот спектрометар со Фуриерова трансформација (FT-Raman). Дисперзивните системи со двојни/тројни монохроматори се универзално користени во системот. Рамановиот спектрометар може да биде подобрен со разни оптични додатоци како што се филтер непропусник на опсег, конфокален отвор, микроскоп и поларизатор. Филтерот непропусник на опсег е теснопојасен филтер кој се користи за блокирање на Релјеовото расејување (главно да го заштити детекторот). Конфокалниот отвор е корисен за да се испита Рамановиот одсив од слоевите или од длабочината на примероците при нормална инциденца. Латералната (бочна) резолуција на овој метод може да биде зголемена со додавање соодветни микроскопски леќи. Овие системи се нарекуваат микро-Рамановите спектрометри. Оттука, Рамановиот феномен е поларизациски зависен, поларизаторите станаа едни од најкорисните оптички додатоци кои може да се користат за да блокираат одредени сигнали и со тоа да ги истакнат останатите сигнали.

### 6.1.2. Испитување на наноструктури со Раманова спектроскопија

Рамановото расејување обезбедува брз и недеструктивен метод за карактеризација на наноструктурите. Тоа може да се примени за испитување на фазните

промени (аморфни или кристални), варијациите во големината и напрегањето на нанокристалите. Освен тоа, со користење соодветна формулација, напрегањето, големината и кристалниот сооднос на нанокристалите може да биде добиен од обликот и позицијата на пикот од Рамановиот опсег на расејување од прв ред. Димензиите на нанокристалите се од критична важност во нанотехнологијата, при што проценувањето на големината на нанокристалите со Рамановата спектроскопија, како релативно брз и евтин метод, има привлечено големо внимание [4]. Информациите за наноструктурните материјали добиени од Рамановата спектроскопија може да бидат наведени во детали на следниот начин [5]:

- својствата на површината која е граница на две фази кај наноструктурите,
- димензиите на квантните точки,
- периодичноста на квантните јами,
- локален ефект на поле во нанокристалите,
- дефекти, несредени состојби и микродеформации во квантните структури,
- Грунеисен параметар во нискодимензионални системи,
- фазни трансформации во наноматеријалите,
- концентрација на допант (онечистувач) во полупроводничките нанокристали.



Слика 6.4. Раманово расејување од прв ред на кристален Si и нанокристален Si со различни големини.



Рамановиот опсег на расејување од прв ред за Si е прикажан на слика 6.4. За разлика од кристалниот Si кој има Лоренцов облик на лентата (појасот) со околу  $3 \text{ cm}^{-1}$  широчина на линијата (пикот) која е својствена за него при собна температура, нанокристалниот Si има асиметрично ширење на пикот кон пониска фреквенција и црвено поместување (поместување кон црвениот дел од спектарот) на Рамановата лента. Гледано од аспект на квантната механика, ширењето на пикот е објаснето со моделот на квантно затворање [6]. Исто така, во класична смисла, проширувањето на пикот е поради отсуството на подредување во долг ред со што се руши целосната трансляциска симетрија од материјалот. Рамановото расејување се занимава со фотоните само на центарот од Брилуеновата зона. Во нанокристалите, фононите кои се близу до меѓуфазната површина на нанокристалите може да учествуваат во Рамановото расејување. Овие фонони поседуваат пониски енергии во споредба со оние кои се наоѓаат во центарот на Брилуеновата зона. Според тоа, нискофреквентната опашка (нискофреквентниот дел на пикот) на Рамановата лента би требало да се издолжи значително повеќе во однос на високофреквентната опашка. Сепак, овие објаснувања се неважечки; ако не се земат предвид ефектите од напрегањата (т.е., напрегање на затегнување и напрегање на притисок кои предизвикуваат црвено и сино поместување во спектарот, респективно).

Рамановата спектроскопија, како недеструктивен и брз метод, е многу корисна алатка за карактеризација на материјалите. Таа може лесно да биде модифицирана за посебни цели, како што се SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy) и RERS. Дополнителните леќи и останатите оптички компоненти, како што се микроскопот и поларизаторот, ја подобруваат употребата на спектрометарот. Благодарение на можноста за обезбедување информации за фазните промени, варијациите на големината и напрегањата, Рамановата спектроскопија е широко применета во наноструктурното калибрирање. Главно се набљудува проширувањето и поместувањето кон црвениот дел од спектарот на пикот од прв ред за да се добијат овие корисни информации.

## 6.2. Мерење на специфичната површина (SSA-Specific Surface assessment)

Специфичната плоштина претставува целокупната површина на еден грам (или друга мерна единица) прашок. Таа е оценета со мерење на опаѓањето на притисокот на азотот во затворен сад поради апсорпцијата на азотните молекули на површината на материјалот кој е внесен во садот ( В.Е.Т. метод [7]. За да се одреди големината на зрната, земена е претпоставка дека честичките имаат сферичен облик. Во таков случај просечниот дијаметар на честичката изнесува:

$$d_{BET} = 6/(\rho \cdot S_{BET}) \quad (6.2)$$

каде:

$\rho [g/m^3]$  – е густина,

$S_{BET} [m^2/g]$  – претставува специфична плоштина измерена со адсорпционен метод.

Мерењето на специфичната плоштина е стандардна процедура за нанопрашоците. Меѓутоа потребно е овие мерења да бидат извршени со голема претпазливост. Производителот на опремата ги обезбедува процедурите на мерење и подготовката на прашокот. Се претпочита да се користи таканаречен мултиточкест инструмент, каде што количеството на апсорбиран азот од страна на површината на прашоците е измерено како функција од притисокот на азотот. За ваков тип на инструменти е можно да се измери вредноста на специфичната плоштина до  $2000 m^2/g$ . Секоја лабораторија е потребно да воспостави процедура за подготовка на прашоци за да се обезбеди репродуктивност и сигурност на резултатите. Колаборативните лаборатории е потребно да воспостават заедничка процедура за мерење. Резултатите од овие мерења треба да бидат потврдени со споредување на резултатите кои се добиени со друг метод. Опремата базирана на азотна апсорпција, исто така, се користи за да се одреди распределбата на големината на нанопорите помеѓу честичките и ова за возврат, исто така, дава можност да се создаде заклучок за големината на честичките.

Вистинските честички не треба да се сферични. За несферични честички специфичната површина ќе биде поголема од онаа на сферичната, па според тоа средната вредност на дијаметарот пресметана по равенката 6.2 ќе биде поголема од неговата реална вредност. Сепак, постои параметар кој ја карактеризира големината на честичките и истовремено е независен од обликот на честичката: тоа е средната вредност на тетивата на честичката  $\langle I \rangle$ . Се чини дека за феномен кој е зависен од големината, средната вредност на тетивата може да биде порелевантен параметар од некој дијаметар на една еквивалентна сфера. Средната вредност на тетивата на честичка е:

$$\langle I \rangle = 2/Sv \quad (6.3)$$

каде:  $Sv$  – соодветна површина.

Препорачливо е да се дополнат В.Е.Т. мерењата со одредување на густината на прашоците користејќи хелиумска пикнометрија. Густината е еден значаен параметар, кој овозможува да се утврди дали прашокот е една фаза, дали реакцијата на синтеза е целосно завршена или сè уште постојат непрореагирани супстрати [10].

Односот на големината на честичките одреден од SSA и индивидуалните честички се нарекува фактор на агрегација [1,8]:

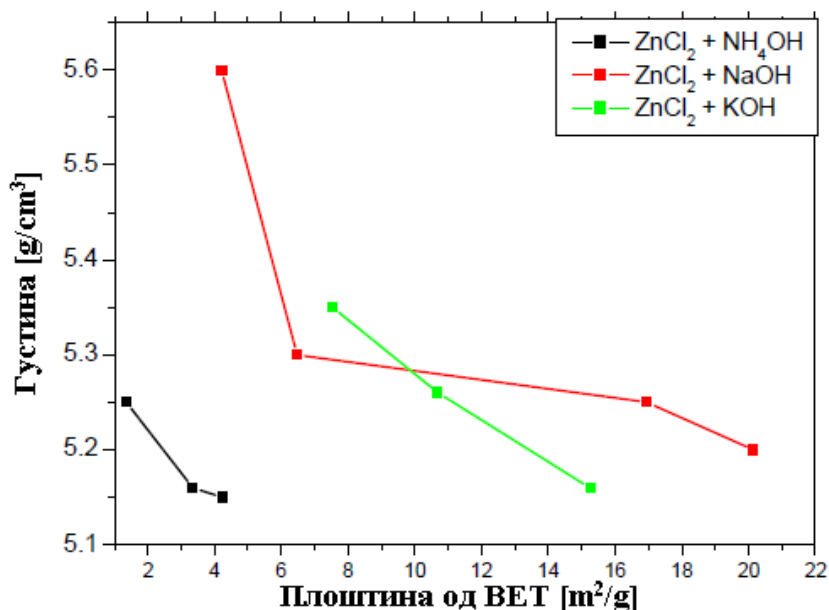
$$F_{AGG} = \frac{d_{\sin GLE_{\text{честичка}}}}{d_{BET}} \quad (6.4)$$

### 6.3. Мерење на пикнометриска густина

Во искуството на авторите, хелиумската пикнометрија е предложена како основна алатка за карактеризација на нанопрашоци. Во Институтот за висок притисок од Полската академија на науките се развиени постапки за прецизно одредување на густината на нанопрашоците користејќи го овој метод. Принципите на овој метод се следниве. Сад со добро дефиниран волумен е наполнет со прашоци, а потоа со хелиум. Во следниот чекор вториот сад е отворен кон првиот со што притисокот на хелиумот во двата сада е изедначен. Разликата во притисоците овозможува да се пресмета волуменот кој е заземен од прашокот. Знаејќи ја тежината на прашокот, лесно е да се пресмета неговата густина.

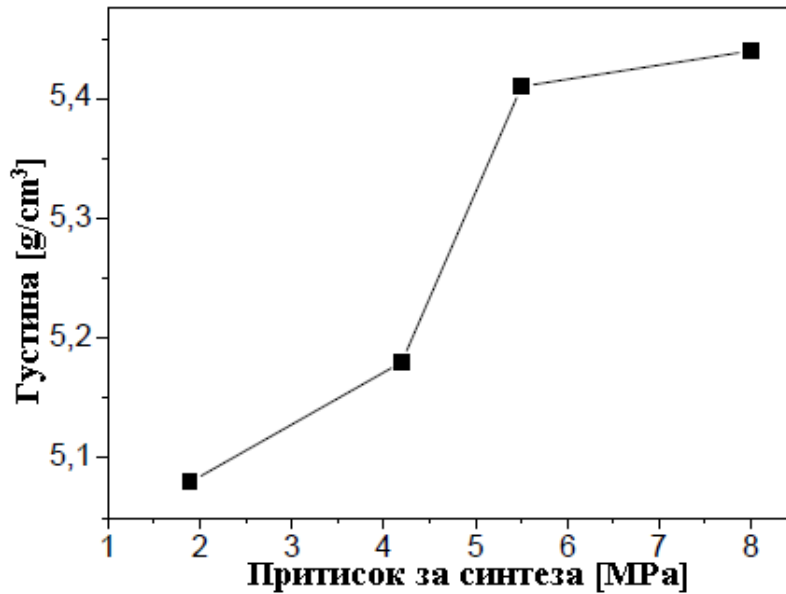
Слика 6.5. ни ја покажува релацијата помеѓу густината и специфичната површина. Јасно е дека:

- при поголема специфичната плоштина имаме помала густина. Ова е ефектот на површински слоеви на прашоците врз просечната густина,
- густината зависи од методот на производство. Ова значи дека е и тест за квалитет.



Слика 6.5. Зависноста на густината од специфичната плоштина измерена со помош на хелиумска пикнометрија. За ZnO нанопрашоци добиени од различни прекурсори.

Можно е да се има прашоци со идентична специфична плоштина но со различна густина, тоа значи од различни типови и дебелини на површинските слоеви, кои може да бидат заостанати супстрати од реакцијата.



Слика 6.6. Зависноста на густината на нанопрашоци од циркониум диоксид од условите при кои се одвива синтезата. Прашокот е добиен со хидритермички метод со помош на микробранови [10].

Слика 6.6 ни го прикажува влијанието на условите при кои се одвива синтезата врз густината на нанопрашок од циркониум диоксид [10]. Може јасно да се постави прагот на притисок за синтеза на прашоци со најверојатно тенки површински слоеви кои малку придонесуваат на волуменот кој е заземан од прашокот.

**Пикнометриската густина** е различна од **хидродинамичката густина**, која е релевантна за честички кои се вронети во еден флуид и се движат заедно со слојот од течност. Хидродинамичката густина е поврзана со хидродинамичкиот радиус.

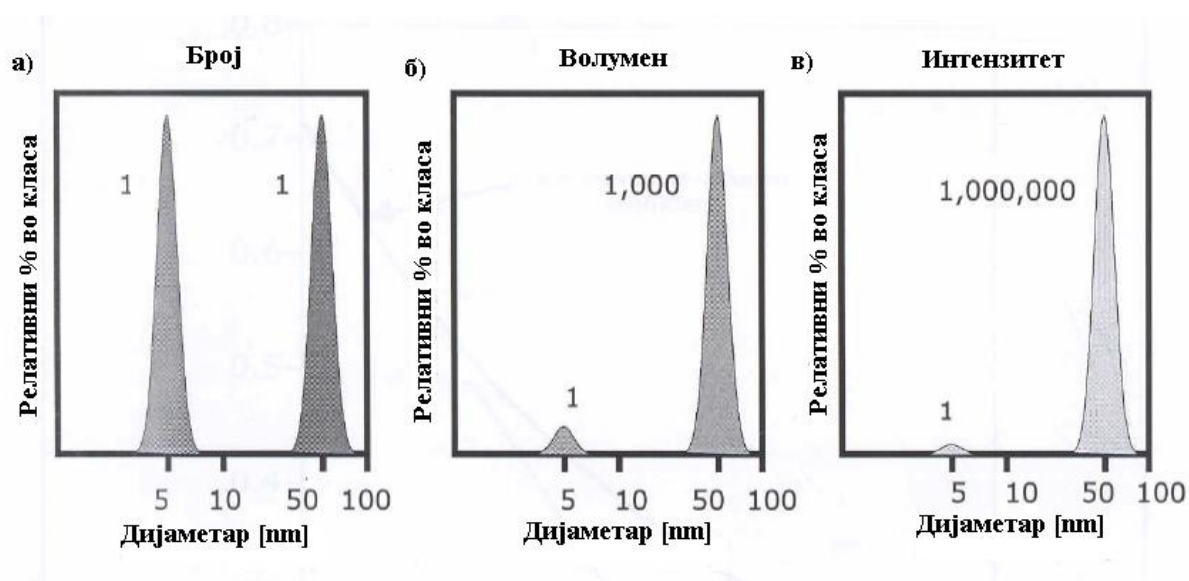
#### 6.4. Мерење на распределбата на големината на честичката од честичките во суспензија

Постојат бројни методи за мерење на PSD (од *анг.*, Particle Size Distribution). Најпопуларна е Спектроскопија со фотонска корелација. Расеаната светлина е емитирана од дисперзиран предмет во суспензијата и Брауновото движење на овие предмети создава флукуации во интензитетот на сигналот. Малите честички дифундираат побрзо и создаваат едно брзо опаѓање во корелациската функција, додека поголемите честички дифундираат многу побавно. Анализата на овие флукуации со примена на корелациската функција го дава коефициентот на дифузија или хидродинамичкиот радиус (со користење на Стокс-Ајнштајновата равенката) на предметите. Техниката на динамичко расејување на светлината е добро приспособена за мерење на големината на дисперзираните наночестички. Добиената димензија се нарекува хидродинамички радиус, бидејќи го опишува радиусот на една честичка која

се движи како целина во еден флуид, заедно со површинскиот слој. Меѓутоа, интерпретацијата на овој тип податоци бара посебно внимание. Измерената вредност претставува интензитет на расеаната светлина (слика 6.7в), опремата создава излезен резултат во однос на волуменска фракција на честичките со дадена големина, т.е. волумен на честичките и агломератите како функција од големината (слика 6.7б) и бројот на различните честички е уште еден дијаграм (слика 6.7а). Овој метод на мерење е стандардизиран во согласност со ISO 13320-1.

Слика 6.7 укажува дека PSD кои се измерени со помош на разни методи може да бидат споредени само со голема претпазливост. Микроскопските методи би обезбедиле дијаграми како под а) и б), додека резултатите кои се базирани на техниките на расејување на светлината може да се прикажат како во дијаграмот в). Друга техника за одредување на PSD е да се измери оптичката абсорбанца или XRD на центрифугирана (подложена на центрифуга) суспензија како функција од времето.

Гореспоменатите техники обезбедуваат дијаграм кој ги вклучува агломератите од честички и поединечните честички. Тие не ја покажуваат големината на индивидуалните кристали (кристалните зрна) во една честичка. За таа цел поприкладни се XRD техниките.

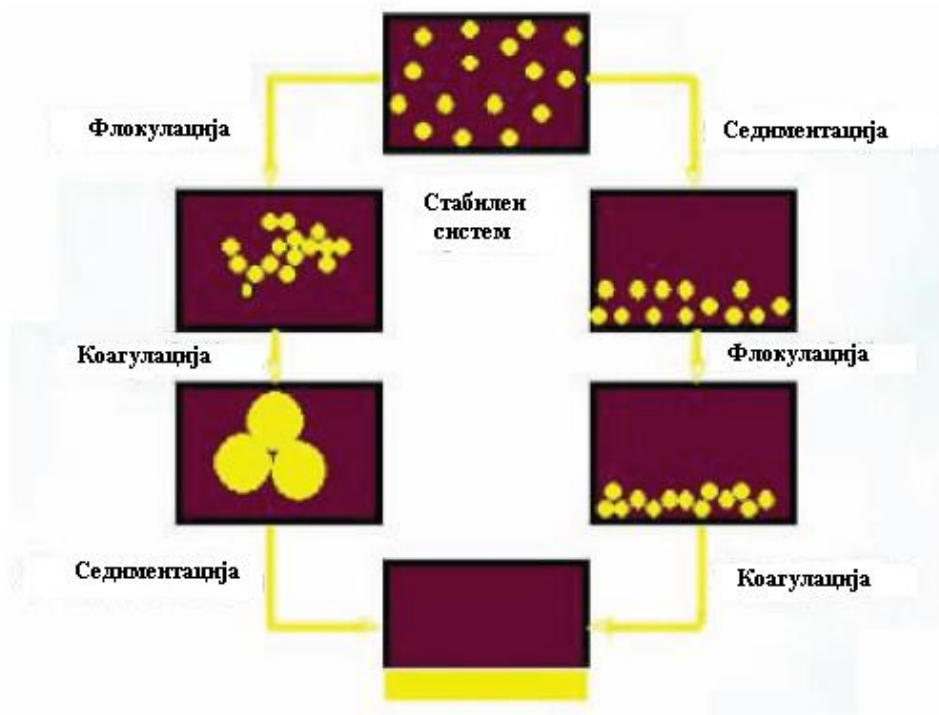


Слика 6.7. Шематски приказ на распределбата на големината на зрното, во случајот има 50 % од честичките со 5 nm дијаметар и 50 % од нивните агломерати со дијаметар од 50 nm. а) распределба на бројот на честички, б) распределба на нивниот волумен или тежина, в) распределба на интензитетот на светлината расеана од нив.

Друг метод кој може да се користи за одредување на распределбата на големината на честичката е масената спектроскопија [11].

## 6.5. Зета потенцијал и хидродинамички радиус

Кога се дискутира за димензијата на една честичка во суспензија, треба да се земе предвид дебелината на слојот од течност кој „се движи заедно“ со честичката. Одредувањето на големината на честичката во суспензија е know-how (техничко знаење и искуство) за одредени продукти и е вообичаено спроведено заедно со мерењето на Зета-потенцијалот. Електричниот полнеж на површината на честичката (се јавува, на пример, поради „раскинатите врски“) резултира во една зголемена концентрација на јони од спротивен полнеж со оној на честичката близу до површината. На тој начин електричен двоен слој егзистира околу секоја честичка. Следува дека големината на честичката измерена на база на горната равенка соодветствува со дијаметарот на електричниот двоен слој. Течниот слој кој ја опкружува честичката егзистира како два дела; внатрешен регион (Штернов слој) каде јоните се силно врзани и, надворешен (дифузиски) регион каде јоните се послабо поврзани. Во внатрешноста на дифузискиот слој е замислената граница која е позната како рамнина на лизгање, во чии рамки честичките се однесуваат како единка.



Слика 6.8. Шематски дијаграм кој ги покажува разните механизми каде што стабилноста може да се изгуби во еден колоиден раствор.

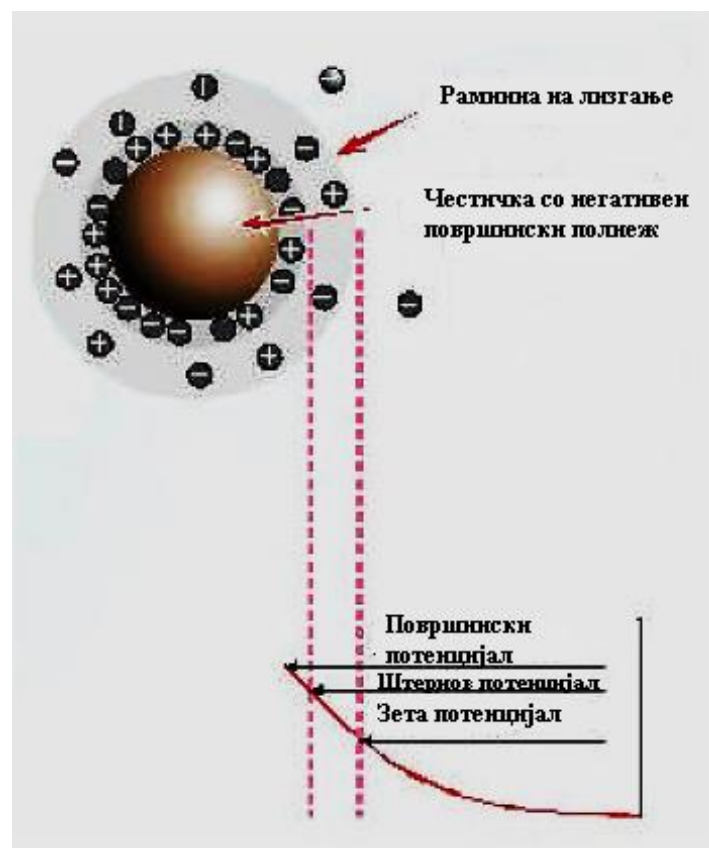
Кога честичката ќе се придвижи, јоните во рамките на овој радиус се придвижуваат со неа, но сите други јони кои се наоѓаат надвор од границата не се движат со честичката (слика 6.9). Потенцијалот кој постои на оваа граница е познат како Зета потенцијал и претставува потенцијал на радиусот на сферата вклучувајќи ги сите молекули и честички кои се движат заедно во суспензијата (хидродинамички радиус). Тој зависи од природата на површината и од средството за дисперзија. Врз Зета

потенцијалот на дисперзивноста на една честичка може да има влијание: промената на рН, спроводливоста на медиумот (концентрацијата на солта), концентрацијата на поединечни додатоци во формулацијата (создавањето) на продуктот (на пример, јонски сурфактант, полимер итн.). Зета потенцијалот е поврзан со „електрофоретската подвижност“, што значи подвижност во едно електрично поле и е пресметана со помош на Хенриевата равенка:

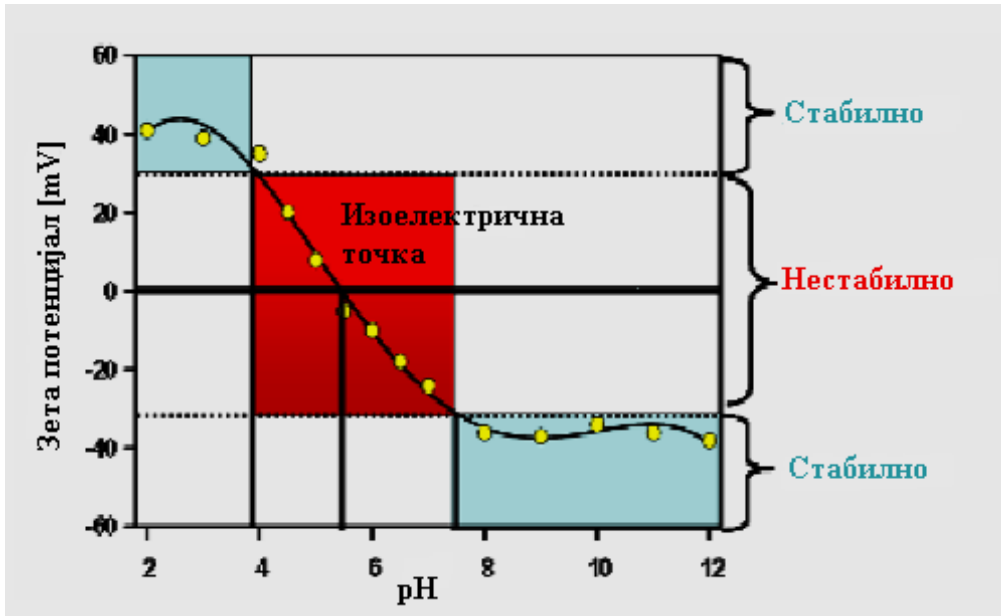
$$U_E = 2\varepsilon z f(ka)/3\eta \quad (6.5)$$

каде:  $U_E$  – електрофоретска подвижност,  $z$  – Зета потенцијал,  $\varepsilon$  – диелектрична константа,  $\eta$  – вискозност,  $f(ka)$  – Хенриева функција.

Малите промени во рН, концентрацијата на јоните или типот на молекулите кои се прикачени на површината може да доведат до драматични промени во Зета потенцијалот, а како последица и до агломерација или промена на начинот на агломерирање на прашокот. Ако честичките поседуваат голем негативен или позитивен Зета потенцијал, тие ќе се одбиваат меѓусебно и ќе постои стабилна дисперзивност. Доколку честичките поседуваат ниски вредности за Зета потенцијалот, тогаш не постои сила за да ги спречи честичките да се соединат и ќе постои дисперзна нестабилност.

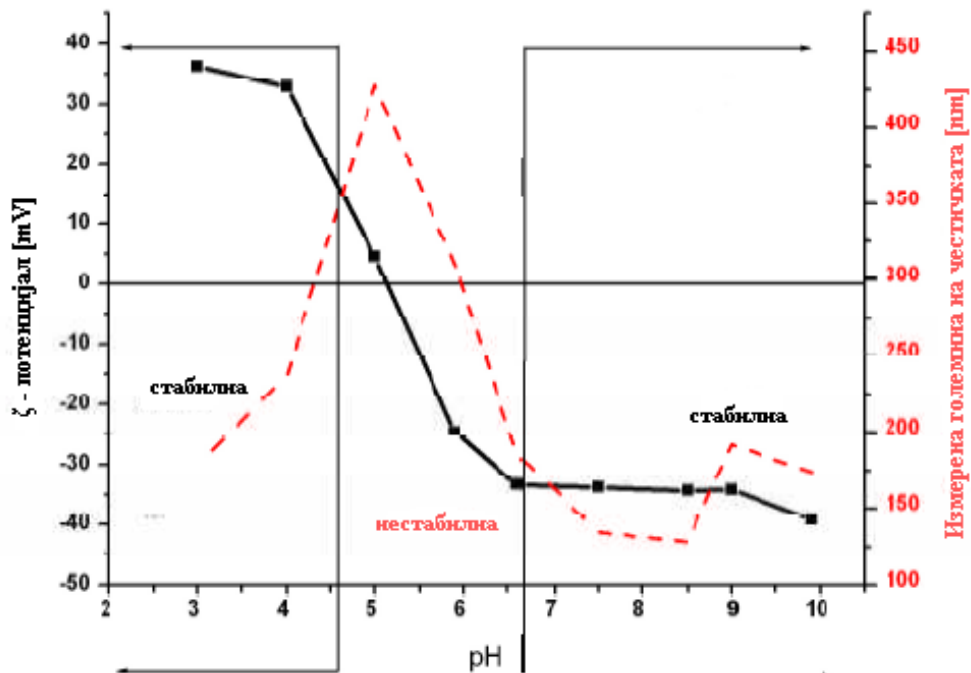


Слика 6.9. Шематски приказ на Зета потенцијалот.



Слика 6.10. Вредности за Зета потенцијалот како функција од рН.

Резултатите од промените на потенцијалот како функција од рН, како и средната големина на честичката за поединечна рН се прикажани во слика 6.11. Повеќе информации може да се најдат во референца [12]. Ова е поле од огромна практична важност во многу индустриски сектори. Даден е преглед на овие техники во референца [13].



Слика 25. Влијанието на рН врз промената на потенцијалот и просечната хидродинамичка големина на честичката.



## 6.6. Рендгенски дифракциски методи (XRD)

Рендгенските дифракциски методи се добро познати. Меѓутоа, при применувањето кај наноструктурите, потребно е строго да се почитуваат одредени протоколи при подготовка на примероците за анализа. Неуспехот да се направи тоа може да резултира во потполно погрешно толкување на податоците и неточни резултати. Надвор од опсегот на овој извештај е подробно да опишат подготовките на поединечните примероци и методите на мерење, сепак, тие треба да бидат вклучени во идните метролошки стандарди. Информациите во врска со општиот пристап за анализа на податоците од рендгенската дифракциска анализа се дадени подолу.

### 6.6.1. Шерерова равенка и анализа на широчината на XRD пиковите

Едноставниот метод кој се користи за да се пресмета големината на честичката е базиран на одредувањето на целата-ширина при половина-максимум (FWHM) на XRD пиковите користејќи ја Шереровата равенка:

$$R = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.6)$$

каде:

$R$  – големината на зрното,

$K$  – константа,

$\lambda$  – бранова должина (за Cu е 0,154051 [nm]),

$\beta$  – FWHM целата ширина при половина максимум на пикот [rad],

$\theta$  – Брегов агол.

Големиот потенцијал на рендгенските зраци доаѓа од едноставната инструментација и силната зависност на дифракцискиот линиски профил од големината и обликот на кристалот. Шереровиот метод е мошне ефективен, бидејќи одредувањето на големината на зрното е за неколку минути и не бара некои софистицирани алатки. Шереровиот метод обезбедува најдобар сооднос квалитет/труд помеѓу сите достапни методи за оценка.

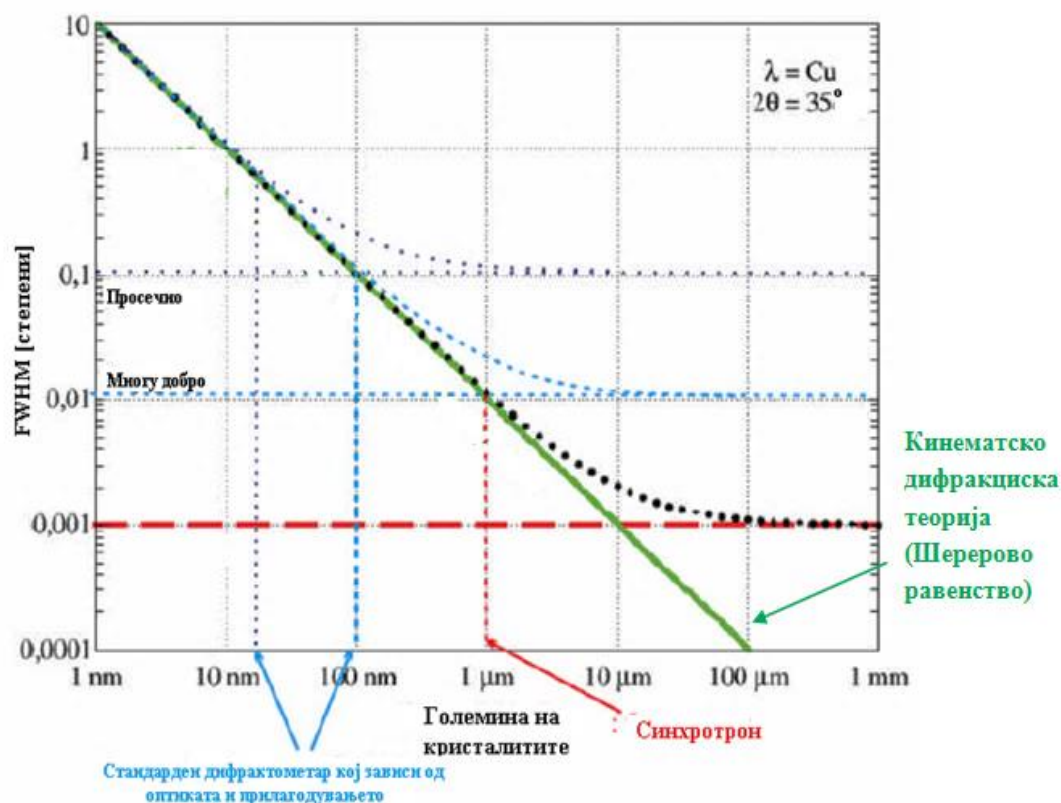
Меѓутоа, овој метод ги има следните ограничувања:

1. Широките дифракциски пикови причинуваат потешкотии во интерпретацијата на дифракциските спектри, особено кога пиковите се преклопуваат или доколку постојат две или повеќе фази. За двофазни прашоци може да дојде до преклопување на пиковите на двете фази, што би водело кон погрешни заклучоци за широките пикови и малата големина на зрното. Во тој случај, потребна е дополнителна постапка за раздвојување *deconvolution* на широкиот пик.

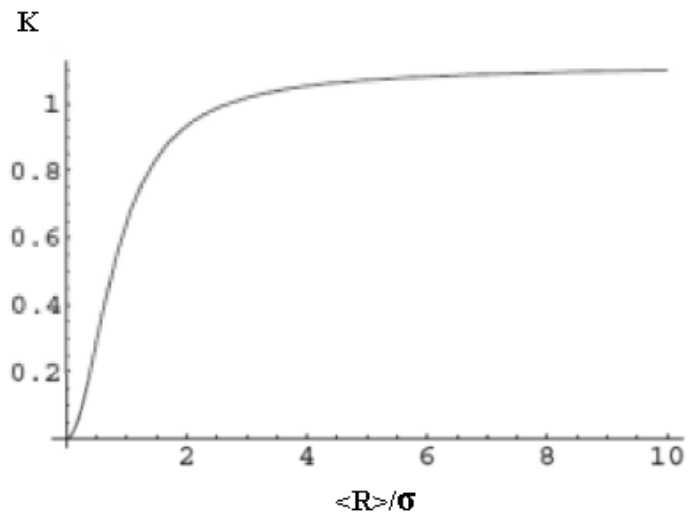
2. За честички со сложен облик и нивно издолжување вдоль одредени кристалографски правци, FWHM зависи од анализираниот XRD пик. По интуиција, XRD пиковите ќе бидат пошироки за кристалографски рамнини нормални на помалата димензија. Меѓутоа, покажано е во моделирачки експерименти каде што бројот на атоми е одржан константен, а обликот на честичката е вариран, дека за SiC нанопрашоци кои се 10 nm во дијаметар, во FWHM сите пикови се во корелација [14]. Во таков случај е препорачливо да се пресмета дифракцискиот спектар на база на Дебајовата [15] равенка по претпоставувањето на обликот на честичката и на тој начин да се добие вистинскиот облик и големина на честичките.
3. За бимодални граници на зрна распределбата на вредноста на R ќе биде невестинита.
4. Поради апроксимациите кои се користени од Шерер, отчитувањето на големината ќе биде незначително помало од ефективната големина на зрното (кристалитот). Поради тоа „Шереровата големина на кристалитот“ треба да биде разгледувана дека ќе биде помала апроксимација на големината.
5. Постојат мноштво објавени Шерерови константи (од околу 0,7 до 1,5). Реалната вредност на „константата“ зависи од бројни фактори (на пример, од обликот на кристалитот, распределбата на големината на профилот итн.). Бидејќи факторите се однапред непознати, мнозинството научници земаат вредност од 1.
6. Ширење од опремата (од *анг.* Equipment broadening). Дифракциската линија која е создадена користејќи идеален монокристал има ширина која е карактеристична за даден инструмент: Ширењето на линијата се нарекува ширење од опремата. Доколку ширењето од опремата е значително и не е земено предвид, може да се потцени големината на зрното. Постојат низа од големини на кристали каде што големината на зрното може да биде одредена директно од равенка 7, без да се земе предвид ширењето од опремата. Сепак, кога ширењето од опремата не е занемарливо во споредба со она кое е причинето од малата големина на зрното, треба да се земе предвид корекција. Ширењето од опремата треба да биде одземено од измерената ширина на пикот. Вистинското ширење од опремата зависи од фактори, како што се правилно приспособување на рендгенската оптика, типот на оптика и интензитетот на сигналот. Најдобри резултати се добиени со користење на синхротронско зрачење, каде вредноста за FWHM на XRD пикот која произлегува од ширењето на опремата е во опсег 0,001 – 0,005 степени. Ваква опрема дозволува прецизно да се измерат кристали со големина до 1000 nm. Од друга страна, типично дифрактометри кои се користат во лабораториите покажуваат ширење од инструментот од 0,01 до 0,1. Слика 6.12 ни покажува вредности за FWHM како функција од големината на кристалитите за идеална опрема без ширење од опремата (наклонетата зелена линија), ширење од опремата за синхротрон и опсегот на ширењето од опремата за типични дифрактометри. Може да се види дека за големина на зрна под 100 nm треба да

се внимава кога се користи Шереровата равенка при одредувањето на големината на зрното. За лошо приспособена опрема, ширењето од опремата треба да се земе предвид при големина на зрно од 20 nm.

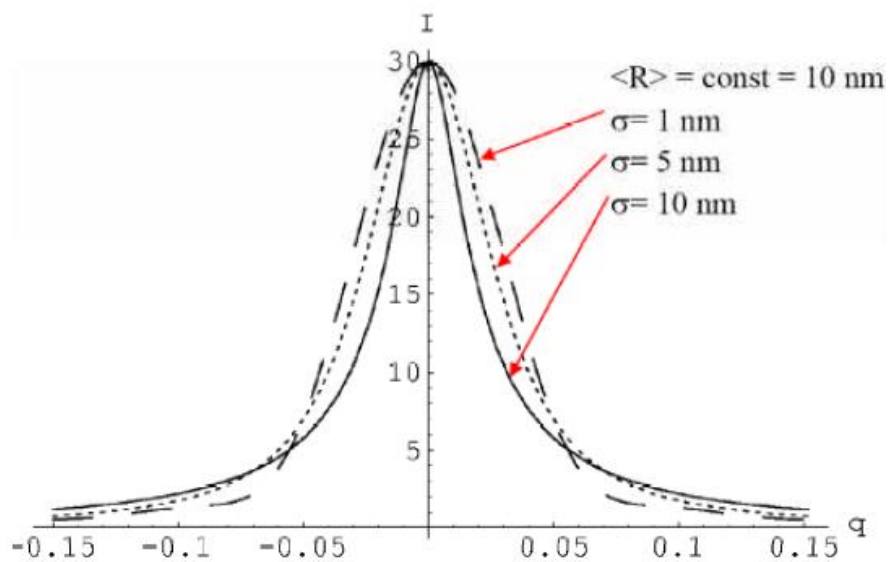
7. За напрегнати материјали или честички со внатрешно напрегање, FWHM зависи од дифракцискиот агол, при што пиковите се асиметрични и раширени.
8. Честичките може да бидат обложени со аморфни слоеви, други фази или нивната површина може да има различна структура од нивната внатрешност. Во ваков случај Шереровата формула ќе даде информации за големината на јадрото на кристалитот од честичките (слика 6.13).
9. Вредноста на FWHM зависи од распределбата на големината на зрното (GSD, од *анг.* Grain size distribution). За широка GSD, измерената ширина ќе биде потесна од тесната распределба на големината на зрното. Всушност, константата  $K$  во равенката 6.6 зависи од распределбата на големината на зрното (слика 6.13). За тесна распределба оваа вредност е близу до 1. Слика 6.14 го прикажува ефектот на дисперзноста на големината на зрното врз обликот на XRD пикот.



Слика 6.12 FWHM за XRD пикови кои зависат од големината на зрното и за споредба е дадено ширењето од опремата за синхротрони и за типични дифрактометри (мн. добро и просечно). Опсегот на големината на кристалитите каде што нивната големина може директно да се пресмета од Шереровата формула без да се земе предвид ширењето од инструментот е прикажано за синхротрони и за стандардни дифрактометри.



Слика 6.13. Зависноста на константата  $K$  во Шереровата равенка од распределбата на големината на зрното.  $R$  е просечната големина на зрното, а  $\sigma$  е широчината на распределбата.



Слика 6.14. Облик на XRD дифракциски профил за просечна големина на зрно од 10 nm и дисперзија од 1, 5 и 10 nm, респективно.

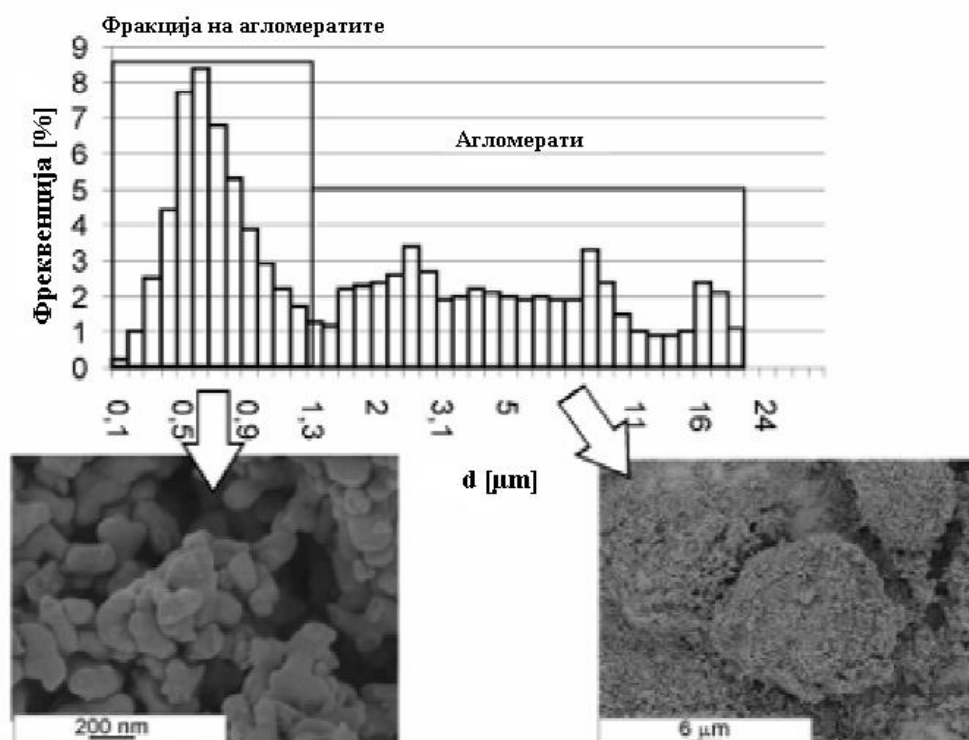
## 6.7. Методи на Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

Во овој дел е презентирана процедурата за одредување на големината и обликот на кристалитите и нивните агломерати со помош на ТЕМ за: прашоци, синтерувани материјали и метални материјали добиени по пат на SPD (интензивна пластична деформација, од *анг.* Severe plastic deformation) техниките. ТЕМ, SEM (скенирачка електронска микроскопија) и останатите методи, сепак, не можат да бидат одвоени, како што ќе се види подолу.

### 6.7.1. Испитување на наночестичките

Во овој дел ќе покажеме пример на GSD анализа направена со користење на анализа на снимка. За таа цел е препорачливо да се користат и ТЕМ и SEM техниките со снимки. SEM обезбедува информации за големината и морфологијата на агломератите.

Агломератите вообичаено се поголеми од честичките од кои се состојат и тие не можат да бидат карактеризирани со ТЕМ или XRD. Комбинираните методи: Скенирачката електронска микроскопија (SEM) и Техниките на ласерска дифракција може да бидат применети (види слика 6.15).



Слика 6.15. Сем фотографии и распределба на големината на зрна на субмикронски прашок АКР - 50 измерен со ласерска дифракција [16].

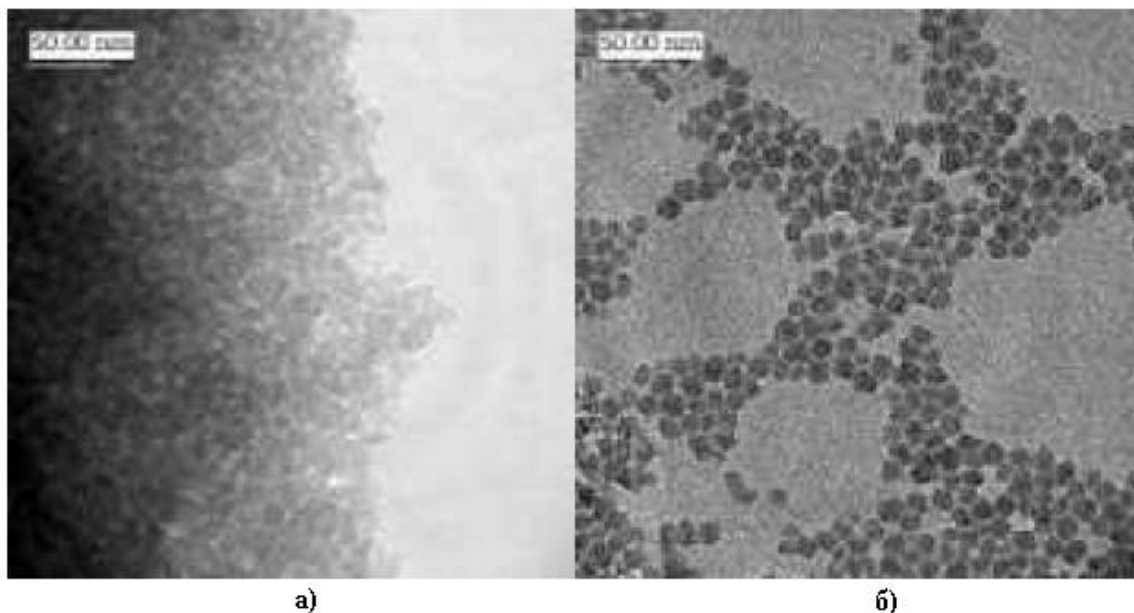
## 6.7.2. Подготовка на примероците

### Нанопрашоци

Типичната процедура за подготовката на примерок од нанопрашок за ТЕМ и HRTEM (Трансмисионен електронски микроскоп со висока резолуција, од *анг.* High-resolution transmission electron microscopy) се состои од следниве чекори:

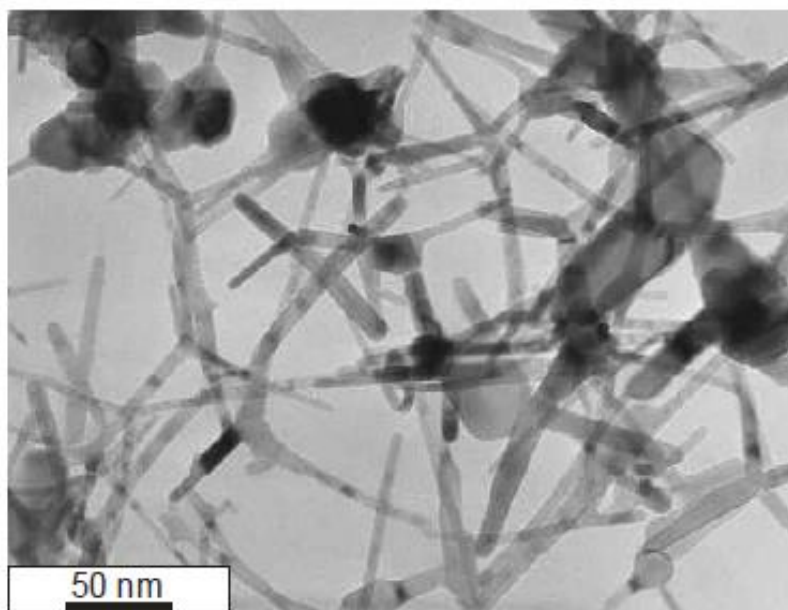
- подготовка на полутечна мешавина од алкохол (етанол или изопропанол) и прашокот кој се проучува,
- диспергирање на честичките од прашокот со ултразвук,
- поставување на мокриот прашок на аморфен јаглероден филм,
- сушење,
- таложење (напарување) на спроводлив, многу тенок слој врз примерокот, кога прашокот не е спроводлив (вообичаено се користи графит).

За жал, процедурата за подготовка честопати е покомплицирана и вообичаено се добиваат комплексни снимки со агрегирани честички прашок. Со цел да се анализираат нанопрашоците, агрегатите треба да бидат дезинтегрирани со користење соодветни процедури. Слика 6.16 покажува SiO<sub>2</sub> нанопрашоци пред и по диспергирањето (деагломерацијата). Јасно е дека анализа на снимката е можна само за диспергиран прашок.



Слика 6.16. ТЕМ фотографии од SiO<sub>2</sub> нанопрашок. а) пред и б) по процедурата на деагломерација (диспергирање) [17].

Анализата на снимката е отежната за комплицирани морфологии, како што е прикажано на слика 6.17.



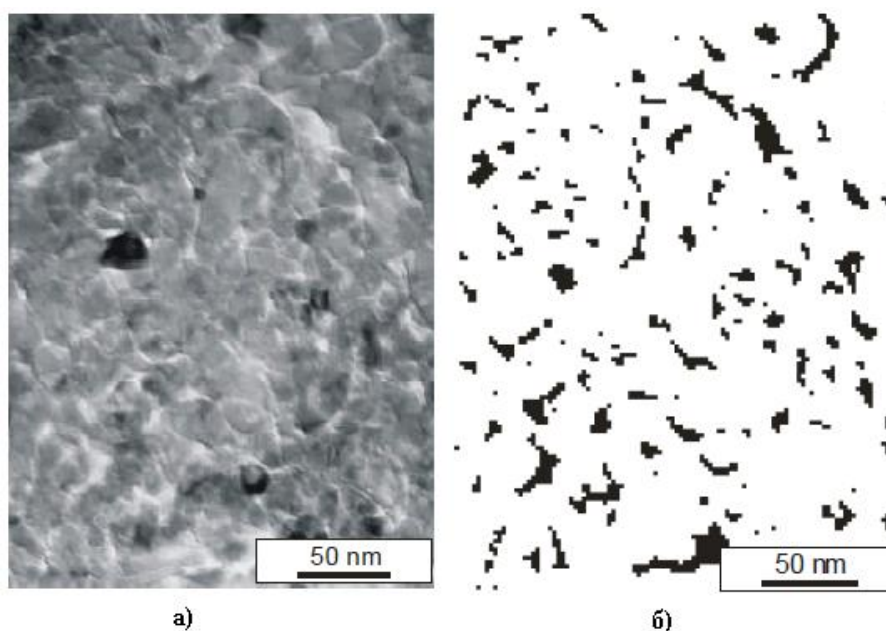
Слика 6.17. ТЕМ фотографија од ZnO наноструктури [17].

Кога честичките имаат игличест облик, облик во вид на диск или уште покомплексен (слика 6.17) протолкувањето на  $d_2$  како идентификатор на големината може да не биде релевантно. Во таков случај е потребно да се пресметаат други параметри. На пример, должината или дијаметарот на иглата или дијаметарот и дебелината на дискот. Друг проблем со испитувањето на големината на несферични честички произлегува од 2-D природата на ТЕМ и SEM анализите. Во двете микроскопски техники се набљудува проекцијата на честичките наместо реалниот 3-D облик. Ова резултира во различни проекции на големината за истите честички кога тие се ориентирани различно во просторот.

### 6.7.3. Квантитативен опис на структурата на крупните наноматеријали

Предизвикувачки пример на анализа на наноструктурите е даден подолу (слика 6.18) со примерот на YAG нанокерамика добиена со синтерување на YAG нанопрашоци [18]. Дури во случаи на едноставен наноматеријал не е возможно автоматски да се откријат границите на зрна на снимките. Многу често нискоквалитетните снимки и погрешната процедура за подготовка даваат нејасни граници на зрна. Во таков случај само оние зрна кои може јасно да бидат утврдени треба да бидат мануелно обележани, за да се обезбеди контраст за софтверот кој ја процесира снимката (слика 6.18).

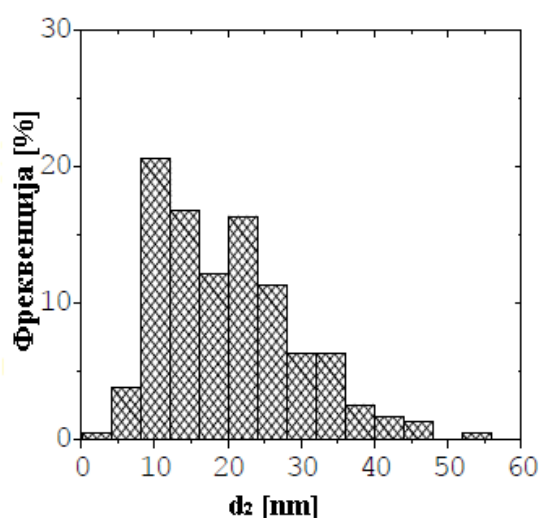
Извршена е квантитативна анализа од синтерувани наноматеријали како пример кој е прикажан на слика 6.18 и резултатите од мерењата на распределбата на големината се прикажани во табела 6.1.



Слика 6.18. а) ТЕМ фотографија од нано-УАГ [53] и б) неговата бинарна репрезентација. Со црно е обележано тоа што би требало да бидат пори во ТЕМ фотографијата а.

Табела 6.1. Статистички параметри за големината и обликот на зрната во структурата на слика 6.18.

	$d_2$	$d_{max}/d_2$
просек	19 nm	1,51
коефициент на варијација	53 %	16 %



Слика 6.19. Распределба на еквивалентниот дијаметар за структурата од слика 6.18.

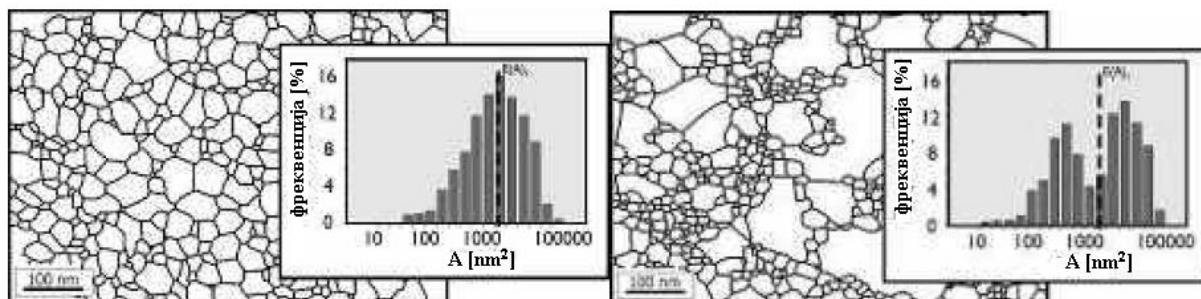


Може да се види дека распределбата на големината на зрната не е хомогена. Исто така, може да се забележи дека зрната се значително издолжени ( $E(d_{max}/d_2)=1,51$ ). Факторот на издолжување е 1,0 за идеални сферични зрна. Набљудувањето погоре може да биде објаснето со големи напрегања во внатрешноста на синтеруваниот материјал, бидејќи несферичните зрна треба да бидат приспособени за целосно да го пополнат просторот за време на процесот на синтерување.

Ова е случај на проучување на примената на рендгенски и ТЕМ техники кои се дополнуваат меѓусебно за да се изврши карактеризација на структурата на нанопрашоци и керамика. Нанопрашоците беа агломерирани и поради тоа не можеа да бидат проучувани со помош на ТЕМ. Само XRD проучувања беа извршени за да се одреди PSD. Од друга страна, пресуваните прашоци поседуваа големи напрегања и не беше возможно одредување на GSD со XRD методите. Сепак, ова беше можно со помош на анализа на ТЕМ снимка.

#### 6.7.4. Квантитативен опис на структурата на наноматеријалите добиени по пат на техниките на Интензивна пластична деформација

Во крупните наноматеријали најважните параметри, кои имаат влијание на својствата на материјалите, се големината и обликот на зрната, како и волуменскиот удел на границите на зрна. Покрај тоа, големината и обликот на порите, исто така, може да имаат значително влијание врз својствата на материјалот.

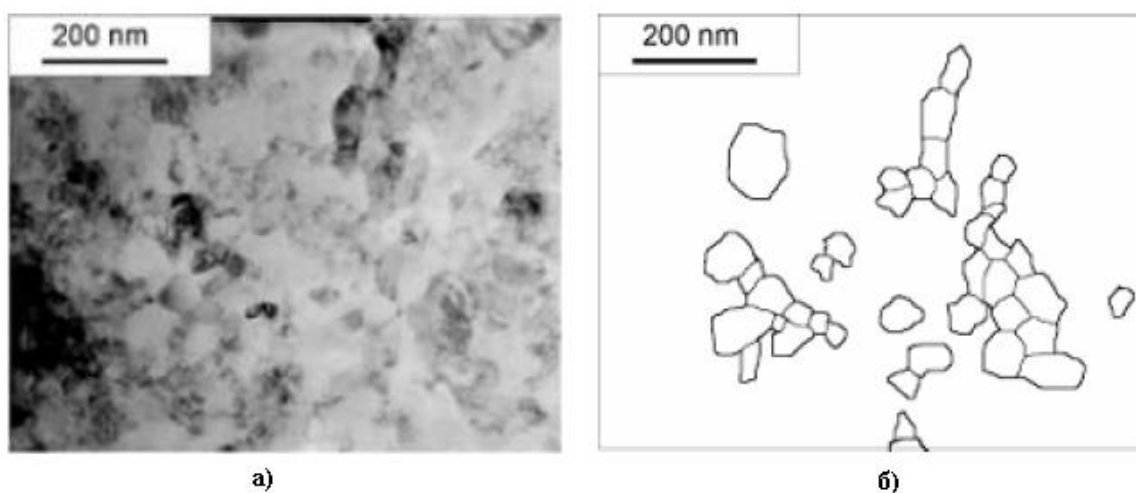


Слика 6,20. Едноставни структури кои се карактеризираат со исти вредности за просечната површина на зрна, но со различна распределба на големината на зрната [19, 20].

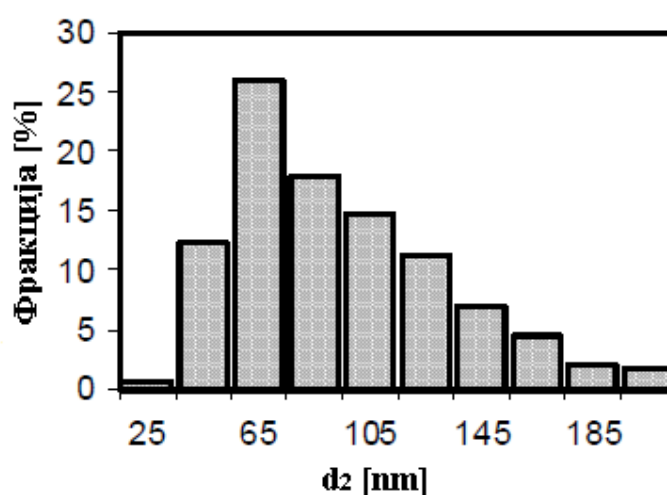
На слика 6.20 е прикажан еден пример на структури со идентична просечна еквивалентна површина, но со потполно различна наноструктура. Очигледно е дека двата материјала ќе покажат различни механички својства. Ефектот на големината на зрното врз границата на развлекување на наноструктурните метали е предизвикувачка тема за истражување, вклучувајќи дали Хол-Печ релацијата важи и за многу мали големини на зрна. Меѓутоа, доколку истражувачите ја земат предвид само просечната големина на зрна наместо GSD при споредувањето на примероците, заклучоците би можеле да бидат погрешни. Поради тоа, одредувањето на GSD треба да биде задолжителна процедура во дискусијата за својствата на наноструктурните метали.

Сепак, SPD техниките предизвикуваат внатрешни напрегања и голема густина на дислокации, кои може да формираат структури со облик на ќелија. Не е јасно дали границите на ќелијата треба да се земат како граници на зрна, бидејќи ова е дискутабилно од гледна точка на физиката на металите.

На слика 6,21 е прикажан пример на снимка од алуминиумова легура по процес на SPD. Може да се забележи дека автоматското откривање на границите на зрна не е можно поради комплексноста на снимката и е неопходно мануелно обележување. Ова ситуација е типична за наноструктури по SPD. Само зрната кои лесно може да се откријат може да бидат обележани. Ова обично бара да бидат анализирани голем број снимки. Резултатите од мерењата на распределбата на големината се прикажани на слика 6.22.



Слика 6.21. а) ТЕМ фотографија од 2017 алуминиумова легура по хидроистиснување и б) нејзината бинарна репрезентација.



Слика 6.22. Распределба на еквивалентниот дијаметар на зрната за 2017 алуминиумова легура по хидроистиснување.

Статистичкиот опис на застапеноста на зрната во смисла на нивната големина и облик е прикажан во табела 6.2.

Нанометалите добиени по пат на техниките на SPD многу често покажуваат просторни нехомогености во распределбите на големината и обликот на зрното. Поради локалниот карактер на TEM анализата не е можно да се добие целосна снимка од примерокот, која лесно може да се направи за обични материјали со оптичка микроскопија. Фолиите за TEM набљудувањата треба да се пресечат на методичен начин од последователни региони на нанометалот [21].

**Табела 6.2. Статистички параметри за големината и обликот на зрната во 2017 алуминиумова легура по хидроистиснување (hydroextrusion).**

	$d_2$	$d_{max}/d_2$
просек	95 nm	1,29
коэффициент на варијација	40 %	11 %

Може да се види дека квантитативниот опис на наноструктурата на металите е предизвикувачки и како резултат на тоа е потребна претпазливост кога се бара корелација помеѓу големината на зрната и механичките својства.

### 6.7.5. Постоечки пречки и трендови

Микроскопските методи за карактеризација на структурата, особено оние кои се применети за индивидуални предмети со наноголемина (главно TEM), даваат податоци за многу мали површини. Ова овозможува прецизен опис на поединечни елементи, но, од друга страна, може да иницира грешка која е поврзана со необјективноста во селекцијата на површината која се анализира. Со цел да се минимизира овој проблем, би требало да бидат анализирани неколку снимки од произволни места на примерокот. Набљудување на примерокот при различни зголемувања, исто така, е полезно за селекција на површината која е од интерес.

И покрај големиот број предности на директните методи за карактеризација на нанопрашоците и наноматеријалите, сè уште постојат многу пречки кога наночестичките или зрната формираат сложени (несферични) облици. Најголем број од методите базирани на анализа на снимките работат со 2D снимки и пресметуваат 2D параметри. Меѓутоа, овие параметри се применливи за мерење на големината на зрна или честички од 2D проекции само кога нивниот облик е сферичен. Кога снимката се состои од предмети кои се секција од зрна, стереолошките методи се добро воспоставени само за претпоставување на нивниот сферичен облик.

Постојат два можни начина за решавање на ваков проблем. Првото решение бара нов статистички пристап за пресметувањето на големината на кристалитите за посложени облици. Второто, перспективен начин за карактеризација на честичките или зрната со несферичен облик е користењето на томографски техники, особено томографијата базирана на ТЕМ [22,23]. Овие методи овозможуваат 3D анализа до нанометарска резолуција, но од економски аспект тие се далеку од тоа да бидат користени како стандарден метод за карактеризација на наноматеријалите, посебно во комерцијалните производи.

Според тоа, изгледа најдобри резултати ќе се обезбедат кога ќе се комбинираат XRD методите и методите на анализа на снимки.

Методите за карактеризација кои се опишани во ова поглавје може да се поделат во три главни групи:

- морфологија на нанопредмети,
- атомска структура на нанопредмети и
- нивните електрооптички својства.

Не постои метод во рамките на една или друга група кој може да се гледа како комплетен или задоволувачки сам за себе. Секој метод обезбедува само пресек од вкупното информациско тело, но методите може да бидат комбинирани за да се склопи целосната слика од својствата на материјалот.

На пример, морфологијата може погодно да се испита со микроскопски (SEM, TEM) техники. Микроскопијата дава полно 2D информации, но има лоша статистика (малку испитана површина) и дава 2D проекции само на крупните предмети. За потполност, вреди да се вклучи рендгенската дифракциска анализа. Таа не обезбедува никакви видливи детали, но се карактеризира со одлична статистика (испитување на кубни милиметри) и дава информации за 3D морфологијата.

Слично поврзување може да се забележи помеѓу XAS (X-ray Absorption spectroscopy) и XRD техниките. Како што беше кажано порано, XRD собира информации во просек низ сите атоми во целиот озрачен волумен. Корисните информации од RDF (Радијалната функција на распределба) може да бидат добиени од едниот или од другиот метод, но во случај на XRD трагата од допантот ќе се изгуби во интензивниот сигнал од околната решетка. XAS го решава проблемот, бидејќи со овој метод се определува работ (дисконтинуитетот) на апсорпција (елементот).

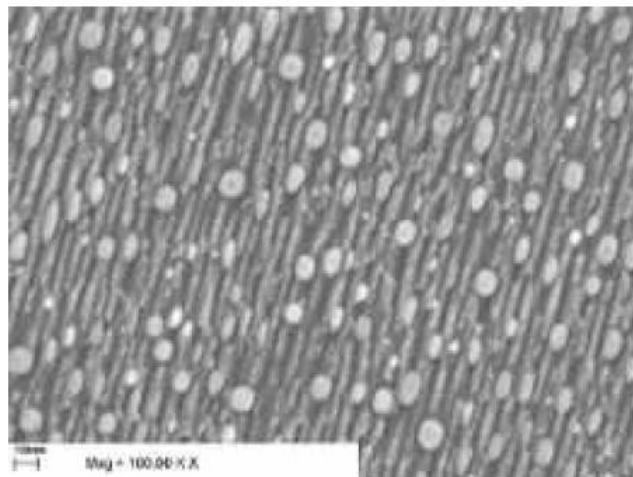
Генерално, главна препорака е да се користат и да се комбинираат повеќе експерименталните техники и да се споредат резултатите. Практиката покажува дека проверката со друг метод ги елиминира слабостите и систематските грешки од рутинските мерења. Исто така, открива нови научни области, на пр., дека читањето/интерпретацијата на „истите“ величини честопати не се поклопуваат. Со други

зборови, два комплементарни метода здружени заедно даваат многу подобри информации отколку кој било поединечно.

Друга важна порака е да не се следат слепо начелата надвор од нанонауката. Самата природа на наноскалата значи дека неколку апроксимации, инаку точни, не се повеќе применливи. Тоа значи дека многу теории (на пример, дифракциската теорија) кои се рутински користени повеќе од една ера може да пропаднат, барем делумно. Со цел да се потврди за „екстремно конечна материја“, бројни учебници по физика мора да се препрочитаат.

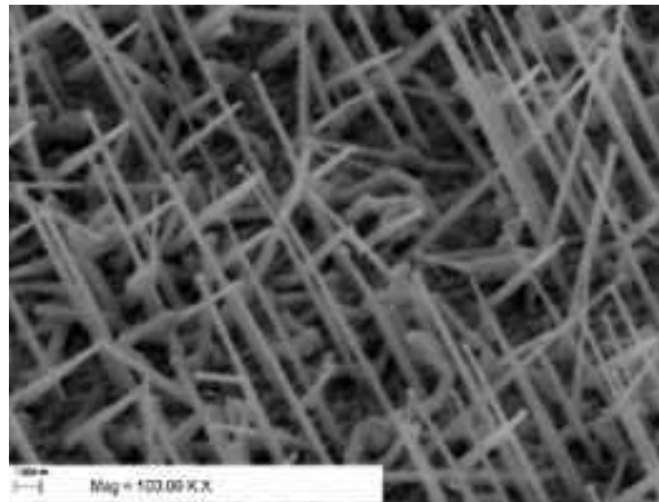
## 6.8. Скенирачка електронска микроскопија (SEM)

Комбинацијата од поголемо зголемување, поголема длабочина на фокусот, поголема резолуција и лесното набљудување на примерокот ја прави SEM една од најмногу користените инструменти во истражувачките области во денешницата. Во конвенционалната SEM електронски сноп со енергија во опсег од 10 до 30 kV се судира со површината на примерокот, при што побудува низа од сигнали кои се евидентираат кога снопот ја скенира површината на примерокот. Во случај на SEM со емисија со електрично поле (FE-SEM) или FEG (SEM со топ со емисија со електрично поле) енергијата на електронскиот сноп која се користи за време на процесот е во опсег 1 – 2 kV. На тој начин возбудениот волумен е многу помал во однос на конвенционалните SEM микроскопии. FE-SEM е мошне прикладна за проучување на наноструктурите. Подолу се наведени неколку примери за примената на SEM за карактеризација на наноматеријалите.



Слика 6.23. SEM снимки од површината на површинска топографија на 1 nm Au исталожен на GaAs(100) и жарен при 200 °C. Нанометарската големина на островчињата од Au-Ga еутектичката легура се видливи како бели точки.

ZnTe наножици (покажани во слика 6.24) со просечен дијаметар од околу 30 – 40 nm и должини над 1  $\mu\text{m}$  се добиени на супстрат од GaAs(100) по пат на епитаксијален раст со молекуларен сноп. Процесот на раст е базиран на катализиран со Au гасно-течно-цврсто механизам. Тенок слој од злато (од 0,3 до 2 nm дебелина) кој е жарен во висок вакуум пред растот на наножиците е користен како извор на каталитички наночестички (види слика 6.23). Наночестичките беа карактеризирани со SEM и TEM. ZnTe/GaAs(100) наножици се наклонети околу 55° во однос на нормалата на површината на супстратот (100), поседувајќи сфалеритна структура и нивниот раст е вдоль <111> правецот.



Слика 6.24. ZnTe наножици добиени со раст на GaAs(100) супстрат покриен со 1 nm Au слој жарен при 200 °C, како што е покажано во слика 57. Должината на жиците е околу 1000 nm и дијаметарот е во опсег од 30 до 40 nm [25].

## 6.9. Микроскопија со скенирачка сонда (SPM) како мерна алатка во нанометрологијата

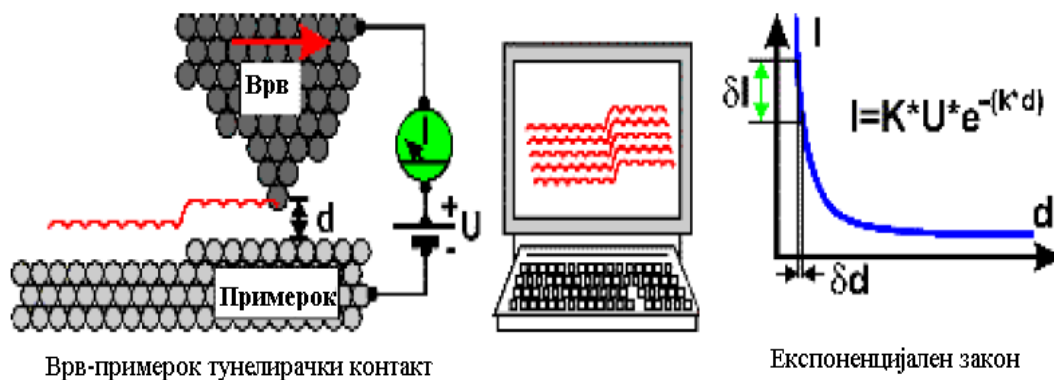
Микроскопите со скенирачка сонда (SPMs) се стандардни инструменти во научните и индустриските лаборатории, во денешницата (на пример, тестовите за квалитет на ULSI електрични кола [ултрависоко ниво на интеграција]). Неопходно е новите техники да овозможат снимање, модификации и манипулации со нанопредметите. SPMs се едни од најприкладните инструменти за вакви цели.

Постојат неколку десетици различни конструкции базирани на општата SPM идеја. Електрохемиската скенирачка тунелирачка микроскопија (EC-STM), микроскопијата со магнетна сила (MFM), микроскопијата со сила на триење (FFM) и скенирачката оптичка микроскопија на блиско поле (SNOM) се наједноставните помеѓу разните типови на STM и AFMs (микроскопи засновани на меѓуатомски сили). Тие дозволуваат снимање на површинската топографија и корелација со различните физички својства во рамките на многу широко ниво на зголемување – од милиметарски до нанометарски опсег на скалата. Во последниве две декади се појави можност за

изведување на SPM мерења при голем температурен опсег од неколку десетици mK до 1400 K . Овие нови SPM конструкции отворија можност за *in situ* испитувања на фазните трансформации наспроти промената на температурата.

### 6.9.1. Скенирачка тунелирачка микроскопија (STM): Основен концепт

Скенирачката тунелирачка микроскопија претставува микроскопска техника која овозможува испитување на електроспроводливите површини до атомска скала. Скенирачкиот тунелирачки микроскоп (STM) дава слика од распоредот на атомите на површината врз основа на сензитивноста/осетливоста (регистрирање со сензорот) на набороите во електронската густина на површината која произлегува од позицијата на површинските атоми. Фино изострена жица од волфрам формира „врв“, кој е првин позициониран на растојание во опсег од 2 nm од примерокот со помош на пиезоелектричен претвораќ, керамички уред за позиционирање кој се шири или се собира како резултат на промената во применетиот напон. Ова подредување овозможува придвижувањето на врвот да може да биде контролирано со субнанометарска прецизност. При оваа мало одвојување, како што е објаснето со принципите на квантната механика, електроните се „тунелираат“ низ меѓупросторот, регионот на вакуумот помеѓу врвот и примерокот. Доколку биде употребен мал напон помеѓу врвот и примерокот, тогаш вкупната струја од електрони („тунелирачка струја“) протекнува низ вакуумскиот меѓупростор во правецот на преднапонот. За поволен врв тунелирачката струја е странично ограничена до радиус од неколку десетици нанометри. Забележливата просторна резолуција на STM произлегува од ова странично ограничување на струјата.



Слика 6.25. Опис на SEM по Р. Паскал, Институт за применета физика и Истражувачки центар за микроструктура, Универзитет на Хамбург.

Пиезоелектричните претвораќи се користат да го растерираат врвот низ мал регион од примерокот. Како што врвот ја скенира површината (вообичаено во опсег од 10 до 100  $\mu\text{m}^2$ ), наборањата во електронската густина на површината од примерокот причинуваат соодветни варијации во тунелирањето на струјата. Со детектирање на многу мали промени во тунелирачката струја при бавното поместување на врвот вдоль

површината, ние може да добиеме дводимензионална мапа од набирањата во електронската густина на површината.

Со помош на тунелирачката струја повратната врска од електроните (feedback electronics) го одржува константно растојанието помеѓу врвот и примерокот. Доколку тунелирачката струја ја надмине дефинираната вредност, растојанието помеѓу врвот и примерокот е зголемено, а ако опадне под оваа вредност, повратната врска го намалува растојанието. Врвот скенира линија по линија над површината на примерокот следејќи ја топографијата на примерокот [26].

### 6.9.2. Електрична струја

Причината за екстремните можности за зголемувањето со STM до атомска скала е главно поради физичките својства на тунелирачката струја. Тунелирачката струја тече низ малиот меѓупростор кој ги одделува врвот од примерокот, случај кој е недозволив во класичната физика но може да биде објаснет со пристап од квантната механика.

Многу мали промени во подготовката на врвот-примерокот (со ред на големина од 0,1 nm) предизвикуваат големи промени во тунелирачката струја. Растојанието кое ги одделува врвот и примерокот е контролирано многу прецизно и тунелирачката струја е спроведена од крајниот атом на врвот (атомите кои се втори најблиски) носејќи само незначителен дел од електричната струја. Поради ова квалитетот на врвот е многу важен параметар за да се постигне атомска резолуција на примерокот. Вообичаено врвовите се направени од волфрамова жица по пат на електрохемиско нагризување или со едноставно откинување.

Друга предност на ST е можноста за спектроскопија-ел. струја-напон соодноси. Зависноста на струјата од позицијата ја открива геометриската структура на површината, додека зависноста на струјата од напонот дава информации за електронска структура на површината од примерокот. Може да се покаже дека тунелирачката струја е приближно пропорционална на интегралот од сите електронски состојби помеѓу Фермиевата енергија и тунелирачкиот преднапон. Главно, пиковите во  $dI/dV$  соодветствуваат на електричните резонанци, како атомските состојби, на системот кој се проучува. Можно е да се искombинира STM микроскопијата и спектроскопијата, да се создаде слика од просторната распределба на набљудуваните електронски состојби.

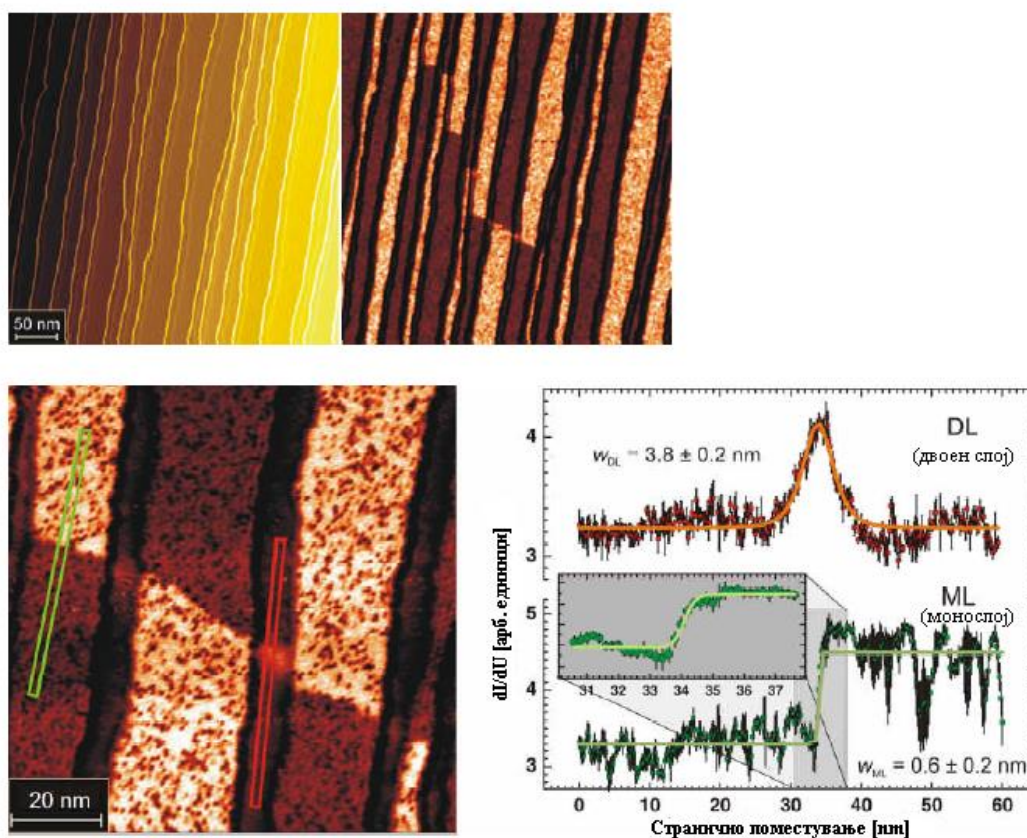
Друга моќна способност на STM е можноста да се поместуваат атомите и молекулите. Ова е постигнато со поставување на врвот доволно близу до површинскиот адсорбат со што привлекувањето помеѓу врвот и адсорбатот е споредливо со бариерата од површинската неправилност (набирање). Во овој режим, молекулата ќе го следи врвот независно каде ќе биде поместен вдолж површината. Потоа врвот може да биде повлечен, без притоа да предизвика десорпција на молекулата од површината.

Во денешно време, примената на топографски и спектроскопски видови на STM скоро рутински овозможува корелација на локалните структурни својства со



електронските својства до атомска скала. Нов концепт беше развиен да го замени немагнетниот врв со магнетен врв (Р. Вајзендангер [27]).

Со користење магнетен врв од сонда STM може да се направи осетлива на спинот на тунелирачките електрони. **Спин-поларизирана скенирачка тунелирачка микроскопија (SPSTM)** го користи фактот дека доколку тунелирачките електрони се спин-поларизирани, тогаш тунелирачката струја силно зависи од спин-состојбата на примерокот. Струјата се зголемува кога двете спин-поларизации се паралелни и се намалува кога тие се антипаралелни. Основниот принцип на работа е добро познат како спин-вентил ефект: бидејќи кој било феромагнетен материјал покажува нерамнотежа на спинот при Фермиевото ниво  $E_f$  и електронскиот спин треба да биде конзервиран (зачуван) во еден еластичен тунелирачки процес, спроводливоста на тунелирачката бариера мора да биде зависно од соодветниот правец на магнетизација помеѓу врвот и примерокот.

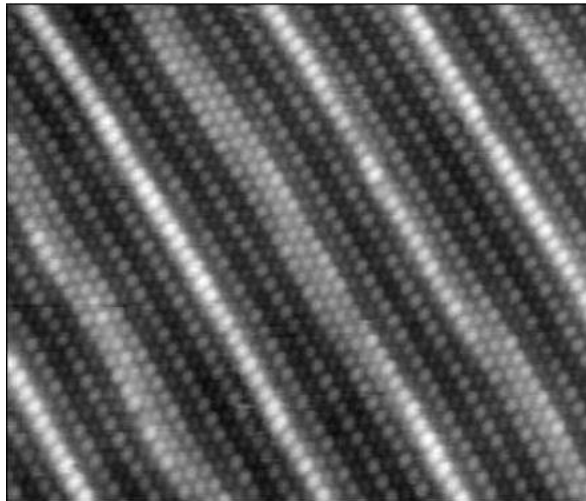


Слика 6.26. Топографска (горе лево) и спин-објаснета  $dI/dU$  снимка (горе десно) кои покажуваат во структура на рамнината магнетен домен од 1,25 ML Fe на W(110) (тунелирачки параметри  $I = 0,8$  nA,  $U = 1130$  mV). Неколку ML и DL видови на домени може да се препознаат во зголемената снимка [28].

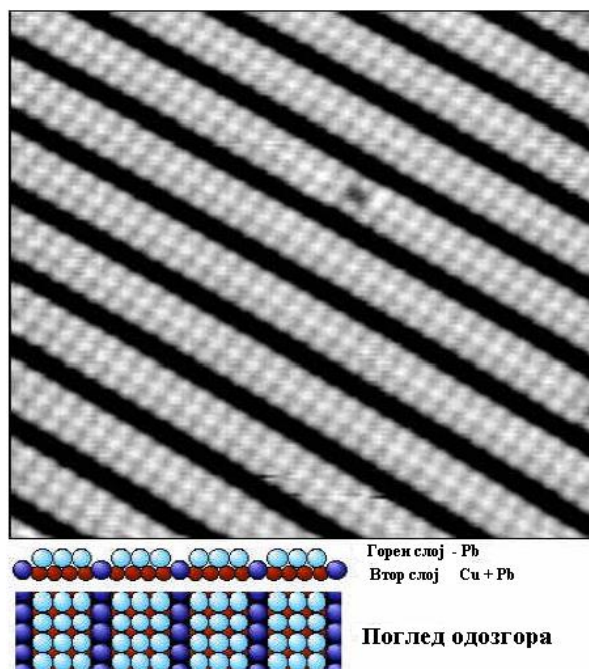
Ова е основната идеја која стои зад развитокот на SPSTM и спектроскопијата (SP-STM/STS). За оваа цел немагнетните врвови од сондите се обложени со тенок (вообичаено  $< 10$  атомски слоеви) филм од магнетен материјал или тие може директно да бидат произведени од магнетни метали. Ова овозможува во рамнинската и надвор од

рамнината магнетизациска компонента од примерокот да бидат измерени одделно. Најмалите магнетни особини кои до сега се забележани се сидови на домени со широчина од 0,6 nm во феромагнетни железни филмови во W(110) и антиферомагнетна структура на атомска скала од манган ML (монослоен, од *анг.* monolayer).

Еден пример за моќните способности на SPSTM е прикажан со помош на снимка на домени во Fe наножици кои се исталожени на W (110), даден на слика 62, каде топографијата се прикажани а) и магнетниот  $dI/dU$  сигнал б) од 1,25 ML Fe добиен со раст на W(110) при  $T = 500$  K .



Слика 6.27. STM снимка од (100) површина од Pt-Ni легура – големина  $10 \times 8$  nm<sup>2</sup>. Во оваа снимка Ni атомите се појавуваат како светли капки, додека Pt - атомите во истиот ред (со иста геометриска висина) се потемни [29].

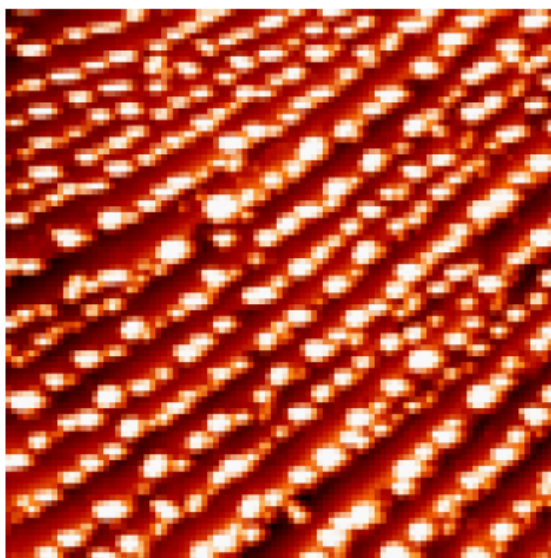


Слика 6.28. Раст на 0,75 ML на Pb врз Cu(110) - големина на слика  $100 \times 100$  Å [30].

При мала покриеност, Pb, исто така, формира несредени површински легури при (110) - ориентирани Cu површини, но голем број разновидни суперструктури се откриени при покривање помеѓу 0,5 и 0,8 ML. За најголема покриеност (0,75 ML) тројни редови од Pb атоми се видливи во STM снимката, но ништо не е видно во црните каналчиња (врвот на STM не е доволно остар за да ги скенира длабнатините). Евидентно е дека тука треба да постојат Pb редови, исто така, и во каналчињата со точно познатото количество на исталожен Pb. Структурниот модел покажува дека овие Pb атоми го заменуваат секој петти Cu атом во долниот слој. Ова значи дека, исто така, оваа структура е тип на површинска легура, каде Pb атомите ги заменуваат површинските атоми од Cu.

Евидентните предности на STM се: атомската резолуција и можноста за сондирање на електронските состојби користејќи I/V спектроскопија, но главниот недостаток е дека таа може да работи само со спроводливи примероци, бидејќи тунелирачката струја е неопходна за да се добие слика. Исто така, ултрависоки вакуумски услови се потребни со цел да се проучуваат неконтамираните површини; па STM вообичаено е комбинирана во одделна UHV комора со MBE систем.

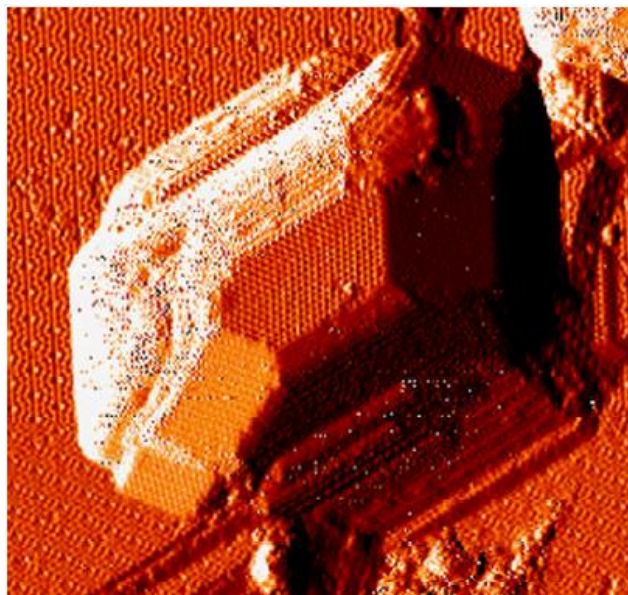
Подолу се прикажани поинакви примери од STM техниката која е моќна алатка за проучување на нанопредметите. Можно е да се проучува самоорганизирањето за време на процесот на раст, каде е добиено едно подредување на нанопредмети (слика 6.29) или да се оди до атомска резолуција и да се набљудува површинската реконструкција на Si(111) површина.



Слика 6.29. Fe атоми на Si (111) соседна површина со агол на наклонување на површината од 1,5° формирајќи збир од FeSi<sub>2</sub> [31]. Големината на скенот е 1 μm x 1 μm<sup>2</sup>.

Во слика 65 е прикажана снимка од STM од 2 ML на Fe кое е исталожено на соседна Si (111) површина. Видливи се платформи од околу 15 nm во ширина со паралелни скапила кои се со висина на еден монослој. Вдолж овие скапила видливи се

изолирани самоорганизирани  $\text{FeSi}_2$  кластери. Просечната странична големина на еден таков кластер е  $30 \times 50 \text{ nm}$  и просечната висина е околу  $6,5 \text{ nm}$ .



Слика 6.30. STM снимка со атомска резолуција од  $\text{FeSi}_2$  кластер на Si (111) соседна површина. Големината на скенот е  $600 \times 600 \text{ nm}^2$ . Во оваа снимка реконструкцијата на атомската површина од Si (111) е видлива заедно со прецизна снимка од еден  $\text{FeSi}_2$  кластер [32].

## 6.10. Микроскоп заснован на (меѓу)атомска сила (AFM)

Микроскопот заснован на (меѓу)атомска сила (AFM) или микроскопот на скенирачка сила (SFM) е осмислен во 1986 година од страна на Биниг, Квејт и Гербер. Како и сите други микроскопи со скенирачка сонда, AFM користи остра сонда која се движи над површината на примерокот во растерско скенирање. Во случај на AFM, сондата претставува врв кој е сместен на крајот од конзолата, која се закривува како одговор на силата помеѓу врвот и примерокот. AFM ја користи техника на оптички лост. Дијаграмот на слика 6.31 го илустрира принципот на работа; како што се свиткува конзолата, светлината од ласерот е рефлектирана на поделена фотодиода. Со мерење на различниот сигнал (A-B), може да бидат измерени промените во закривувањето на конзолата. Бидејќи конзолата се покорува на Хуковиот закон за мали поместувања, може да се одреди силата на интеракција помеѓу врвот и примерокот. Движењето на врвот или примерокот се изведува со помош на мошне прецизен уред за позиционирање кој е направен од пиезоелектрична керамика, најчесто во форма на скенирачка цевка. Скенерот е способен за субангстромска резолуција во x-, y- и z-правци. Z-оската конвенционално е нормална на примерокот.

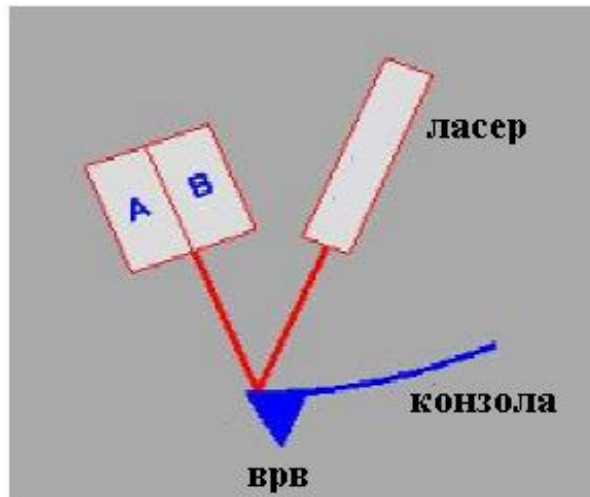
AFM може да биде ракувана на два основни начина:

- со контрола на повратна врска (feedback control),

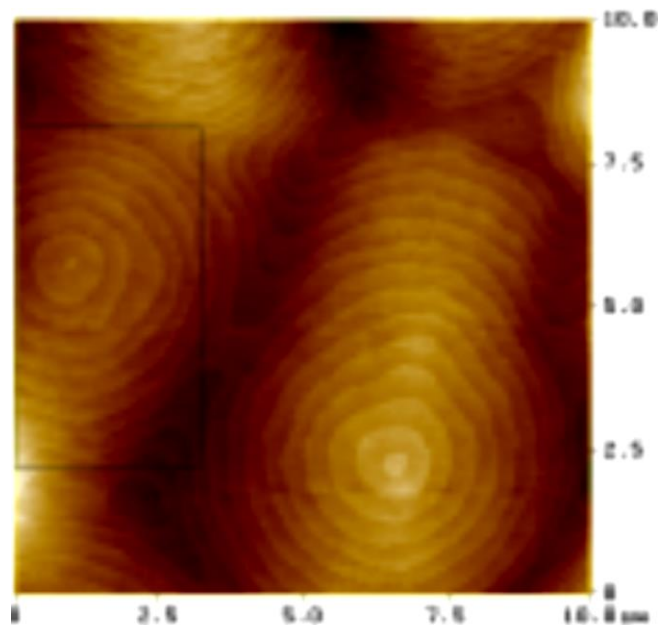


- без контрола на повратна врска.

Кога електронските повратни врски се вклучени, тогаш позиционирачкото пиезо, што претставува движење на примерокот (или врвот) може да одговори на какви било промени во силата, кои се детектираат, и да го замени раздвојувањето помеѓу врвот и примерокот за да ја врати силата до предодредената вредност. Овој начин на работа е познат како *константна сила* (од англ. constant force) и обично овозможува да се добијат прилично точни топографски снимки.



Слика 6.31. Шематски приказ на AFM принципот на работа. AFM опис по Р. Паскал, Институт на применета физика и Истражувачки центар за микроструктура, Универзитет во Хамбург [33].



Слика 6.32. AFM снимка од PbTe тенок филм кој е добиен со раст на GaAs (111). Големината на скенот е  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Видливи се моноатомските хеликоидни скалила со завртените скалила во центарот [34].

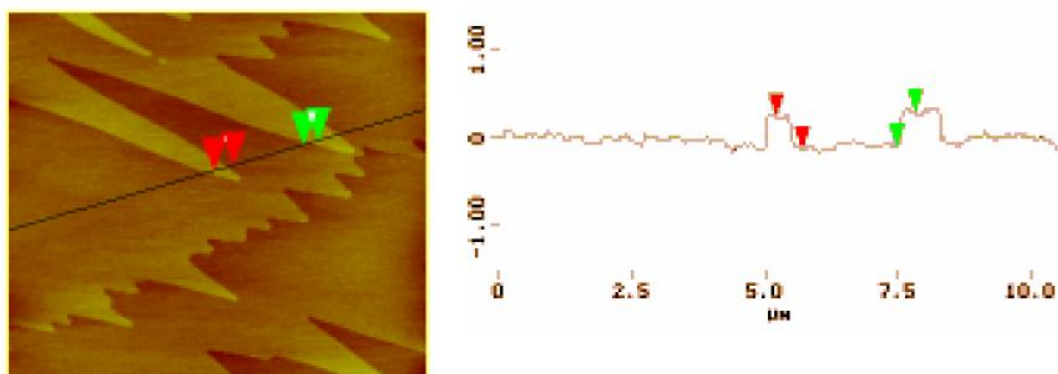
Без повратна врска микроскопот работи во *константна висина* или *режим на девијација*. Ова е особено корисно за снимање многу рамни примероци при висока резолуција. Многу често најдобро е да се има мало количество на повратни врски – кружно засилување, да се избегнат проблемите со термичкото поместување или можноста за оштетување на врвот и/или конзолата од рапавиот примерок.

Контрастот на сликата може да се постигне на многу начини. Трите главни класи на интеракции се *контактен режим*, *режим со потчукнување* и *бесконтактен режим*.

**Контактен режим.** Како што укажува името, врвот и примерокот остануваат во близок контакт за време на скенирањето. Еден од недостатоците од останувањето во контакт со примерокот е тоа што постојат големи странични сили на примерокот при „влечењето“ на врвот низ пробата.

**Режим со потчукнување.** Кога се работи во воздух или други гасови, конзолата осцилира со нејзината резонантна фреквенција (најчесто стотоци kHz) и бидејќи е позиционирана над површината таа ја удира површината за многу мал дел од периодот на осцилација. Ова, сепак, е контакт со примерокот во погоре дефинираната смисла, но краткото време за кое се јавува овој контакт значи дека страничните сили се драстично намалени како што се движи врвот над површината. Кога се снимаат слабо прицврстени или меки примероци, режимот со потчукнување може да биде далеку подобар избор од контактниот режим.

Други (поинтересни) методи за добивање контраст на снимката, исто така, се остварливи со режимот на потчукнување. Во режим на константна сила, повратната врска на јамката се приспособува така што амплитудата на осцилацијата на конзолата да остане (скоро) константна. Снимка може да се формира од амплитудниот сигнал, бидејќи ќе има мали варијации во оваа амплитуда на осцилацијата поради тоа што електрониката за контрола нема да реагира инстантно на промените на површината на примерокот.



Слика 6.33. Топографска AFM снимка од InSb тенок филм кој е добиен со раст на InSb (111) супстрат по пат на епитаксијален раст од течна фаза. Димензиите на скенот се 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ . Видливи се рамни платформи. Просечната висина на скалилото (вертикалното

растојание помеѓу црвените и зелените стрелки) е 0,37 nm, што соодветствува на висината на еден InSb слој [35].

**Бесконтактната** постапка е уште еден метод кој може да се примени при снимањето со AFM. Конзолата мора да осцилира над површината на примерокот на такво растојание, при што нема повеќе да биде во одбивен режим на кривата на интермолекуларна сила. Ова е многу тежок режим за работа со AFM при амбиентални услови. Тенкиот слој од контаминација со вода, која егзистира на површината на примерокот, речиси секогаш ќе формира мал капиларен мост помеѓу врвот и примерокот и ќе предизвика врвот да „скока до контактот“.

Дури под течности или во вакуум, „скокањето до контактот“ е мошне веројатно и снимањето најверојатно се одвива применувајќи го режимот со потчукнување. Моќните способности за мерење со AFM во субнанометарски опсег се илустрирани подолу.

## Литература

1. Nanometrology in Nanomanufacturing, Nanotech 2003 Conference, by Mark L. Schattenburg, NASA Tech Briefs
2. Retrieved from <http://nobelprize.org/physics/laureates/1930/raman-lecture.pdf>
3. E. J. Ayars, C. L. Jahncke, M. A. Paesler, H. D. Hallen, The Sixth International Conference on Near-Field Optics and Related Techniques, August 27-31, 2000, University of Twente, The Netherlands.
4. U. Serincan, G. Kartopu, A. Guennes, T. G. Finstad, R. Turan, Y. Ekinci and S. C. Bayliss, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 247.
5. A. Singha, P. Dhar, and Anushree Roy, *Am. J. Phys.* 73 (3), (2005).
6. Silicon Photonics, edited by L. Pavesi and D. Lockwood, *Topics in Applied Physics* vol. 94, Springer-Verlag, Berlin 2004.
7. <http://www.clearsci.com/BET.htm>
8. P. Bowen, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **23** (2002) 63.
9. M. Staiger P. Bowen J. Ketterer and J. Bohonek, *Journal of Dispersion Science And Technology*. **23**, (2002) 619.
10. A. Opalinska, C. Leonelli, R. Pielaszek, E. Grzanka, T. Chudoba, W. Lojkowski, H. Matysiak, T. Wejrzanowski, K. J. Kurzydowski, *Journal of Nanomaterials*, in press. <http://www.hindawi.com/GetJournal.aspx?journal=JNM>
11. In-Kyum Lee and Markus Winterer “*Aerosol mass spectrometer for the in situ analysis of chemical vapor. synthesis processes in hot wall reactors*” *Review of Scientific Instruments* 76, (2005) 095104.
12. Ions, Atoms and Charged Particles, By Francis S. Key and George Maass, [www.silvercolloids.com/Papers/IonsAtoms&ChargedParticles.PDF](http://www.silvercolloids.com/Papers/IonsAtoms&ChargedParticles.PDF)
13. M. Staiger, P. Bowen, J. Ketterer, J. Bohonek, “Particle Size Distribution Measurement and Assessment of Agglomeration of Commercial Nanosized Ceramic Particles”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23, (2002).
14. Ph.D Pielaszek, Dyfrakcyjne badania mikrostruktury polikryształównanometrowych poddawanychdziałaniu wysokiego ciśnienia, PhD Thesis, Warsaw University, Department of Physics, (2003).
15. P. Debye, *Ann. Phys.* 1915 vol. 46 p. 809 or H. P. Klug, L. E. Alexander, in: *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley-Interscience, New York (1974) 793.
16. J. Michalski, T. Wejrzanowski, K. Konopka, J. Bielinski, S. Gierlotka, K.J. Kurzydowski, *Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-P nanocomposites with phase percolation by*



- high pressure sintering of chemically coated alumina powders*, Archives of Materials Science 26, 1-2, (2005) 53.
17. T. Strachowski, R. Piticescu, C. Monty et al, in preparation for publication.
  18. R. Fedyk, D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Strek, H. Matysiak, E. Grzanka, S. Gierlotka, P. Mazur, T. Morawska-Kowal, „*Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics*”, *Optical Materials* (2006) in press.
  19. Adapted from T. Wejrzanowski, K. J. Kurzydłowski; Stereology of Grains in Nanocrystals, *Solid State Phenomena* Vol. 94, (2003) 221.
  20. Adapted from T. Wejrzanowski, K. J. Kurzydłowski; Modelling of the Influence of the Grain Size Distribution on the Grain Growth in Nanocrystals, *Solid State Phenomena*, Vols 101-102, (2005) 315.
  21. J. J. Bucki, K. Roźniatowski, T. Wejrzanowski. “Image Analysis of Materials with Microstructure Gradient”, *Image Analysis & Stereology*, vol. 20 no. 2, Suppl 1, (2001) 139.
  22. R. M. Stroud, J. W. Long, J. J. Pietron, D. R. Rolison, *A practical guide to transmission electron microscopy of aerogels*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 350 (2004) 277.
  23. M. Weyland, *Electron tomography of catalysts*, *Topics in Catalysis* Vol. 21, 4 (2002) 175.
  24. J. Michalski, T. Wejrzanowski, R. Pielaszek, K. Konopka, W. Łojkowski, K. J. Kurzydłowski, Application of Images Analysis for Characterization of Powders, *Materials Science*, 23, 1, (2005) 79.
  25. ZnTe nanowires grown on GaAs(100) substrates by molecular beam epitaxy E. Janik, J. Sadowski, P. Dłużewski, S. Kret, L. T. Baczewski, E. Łusakowska, J. Wróbel, G. Karczewski, T. Wojtowicz and A. Presz, to be published in *Appl. Phys. Lett.* (2006).
  26. Stefan Vorndran, Polytec PI, Inc. <http://www.pi.ws>, [www.polytecpi.com](http://www.polytecpi.com)
  27. R. Wiesendanger, H. -J. Guntherodt, G. Guntherodt, R. J. Gambino, R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* 65, (1990) 247; R. Wiesendanger, D. Burgler, G. Tarrach, A. Wadas, D. Brodbeck, H. -J. Guntherodt, G. Guntherodt, R. J. Gambino, R. Ruf, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, (1991) 519.
  28. Reprinted from *Atomic-Scale Magnetic Domain Walls in Quasi-One-Dimensional Fe Nanostripes* M. Pratzner and H. J. Elmers M. Bode, O. Pietzsch, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, *Phys Rev Lett.* 87(12) (2001) 127201, copyright 2001, with permission from American Physical Society.
  29. Reproduced from W. Hebenstreit, G. Ritz, M. Schmid, A. Biedermann and P. Varga *Segregation and reconstructions of Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(100)* *Surf. Sci.* 388 (1997) 150-161, with permission from Elsevier.

30. C. Nagl, M. Pinczolits, M. Schmid and P. Varga  $p(n \times 1)$  superstructures of Pb on Cu(110) Phys. Rev. B 52 (1995) 16796-16802  
<http://link.aps.org/abstract/PRL/v52/p16796>
31. Reprinted from A. Wawro, S. Suto, R. Czajka, and A. Kasuya, Phys. Rev. B 67, (2003) 195401, copyright 2003, with permission from American Physical Society.  
<http://link.aps.org/abstract/PRB/v67/p195401>
32. Reprinted from A. Wawro, S. Suto, R. Czajka, and A. Kasuya, Phys. Rev. B 67, (2003) 195401, copyright 2003, with permission from American Physical Society.  
<http://link.aps.org/abstract/PRB/v67/p195401>
33. Courtesy of R. Wiesendanger, R. Pascal, University of Hamburg, Germany.
34. Courtesy of E. Lusakowska and B. Taliashvili, Institute of Physics Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.
35. Courtesy of J. Raczynska and K. Fronc, Military University of Technology and Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.

Ниту еден дел од оваа публикација не смее да биде репродуциран на било кој начин безпретходна писмена согласност на авторот

Е-издание: [http://www.ukim.edu.mk/mk\\_content.php?meni=53&glavno=41](http://www.ukim.edu.mk/mk_content.php?meni=53&glavno=41)