

Электрохимические стадии при получении наноструктур и наноматериалов

Электрополировка, анодирование (вспомогательные)

Электрохимические методы получения наноразмерных объектов и их упорядоченных ансамблей

Электрохимические процессы в конфигурации зондовых микроскопов

Возможны обе технологические «стратегии»:

Подложка → формирование на ней фрагментов

Фрагменты → иммобилизация их на подложке

Электрополировка (селективное растворение выступов)

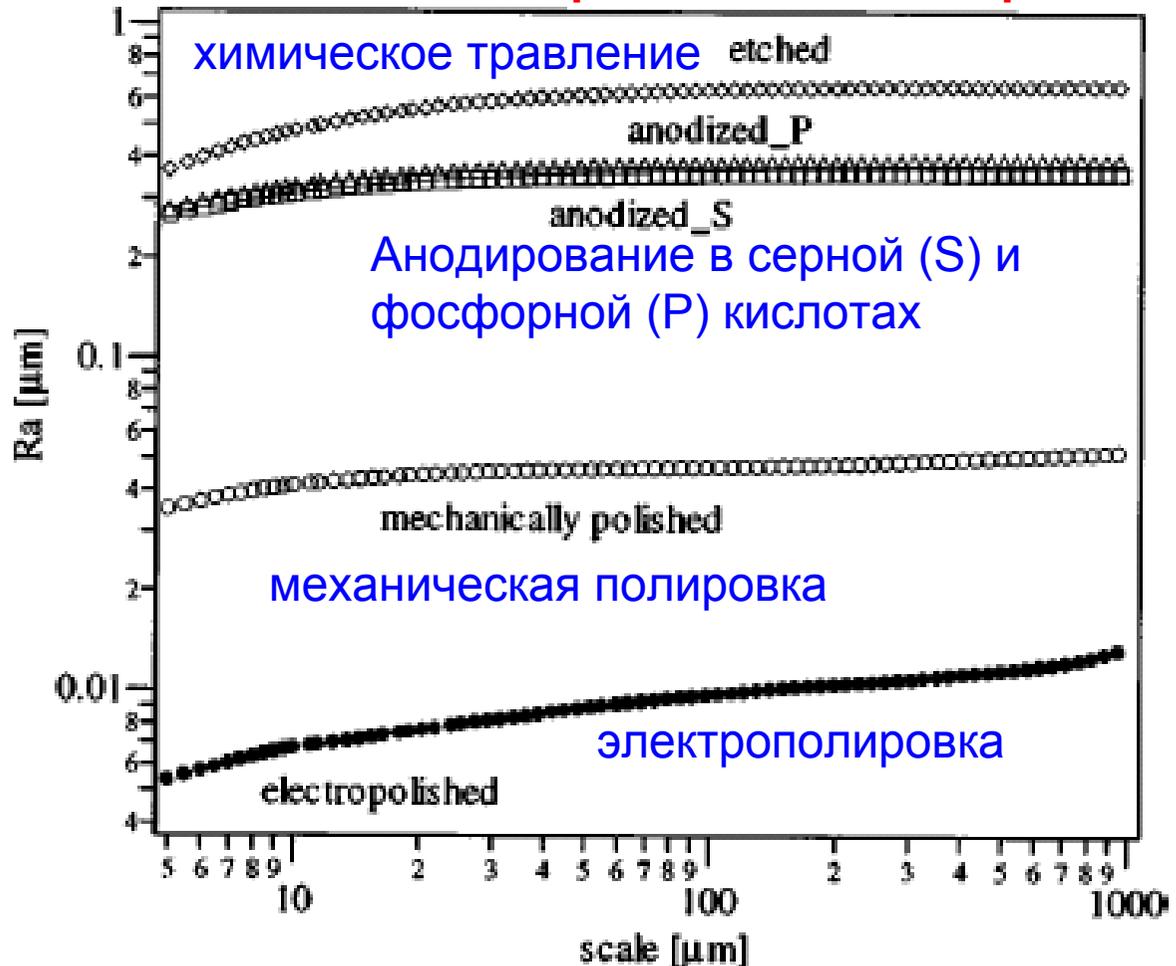
Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

Типичные растворы: неорганические кислоты 1 – 5 моль/л
в спиртовых средах (температуры ниже 0°C)

Шероховатость поверхности

Electropolisher:

циркуляция электролита,
охлаждение,
регулирование режимов



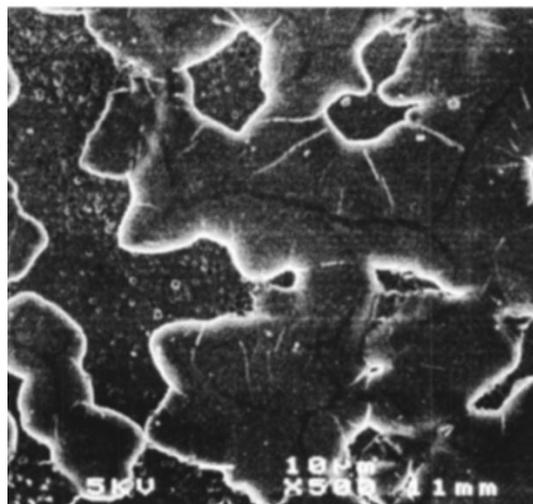
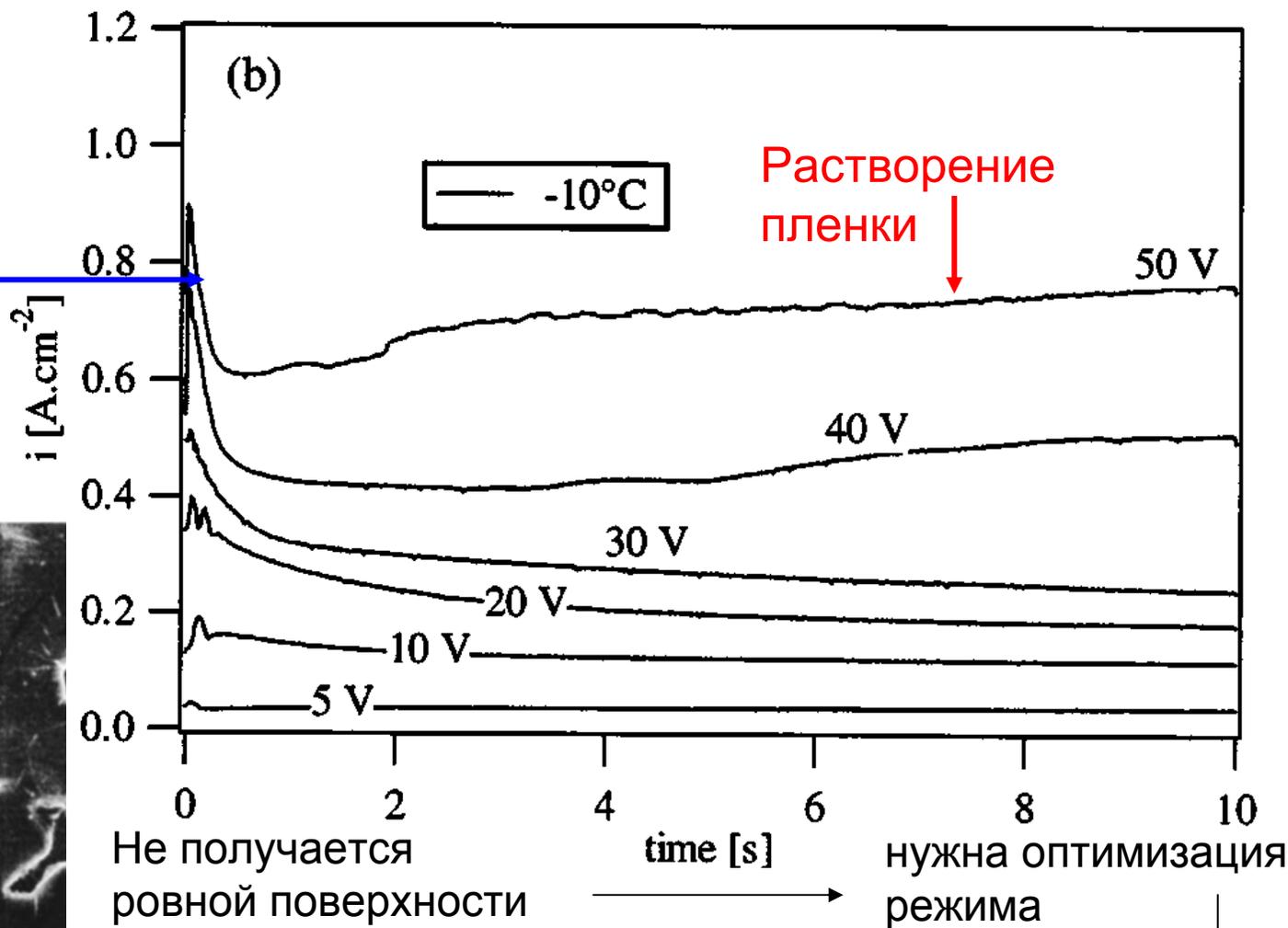
Анодирование в условиях образования оксидов с низкой проводимостью

$$U = E + IR$$

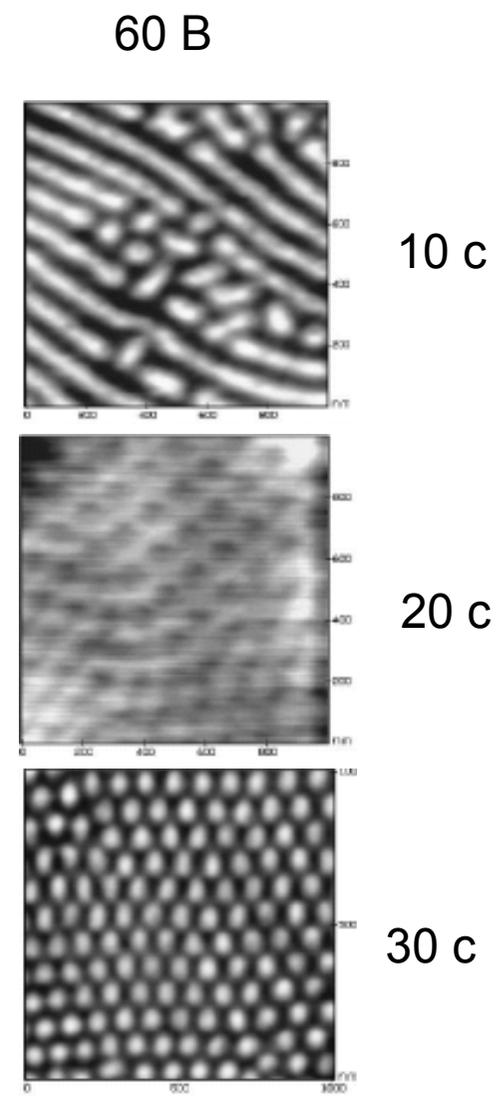
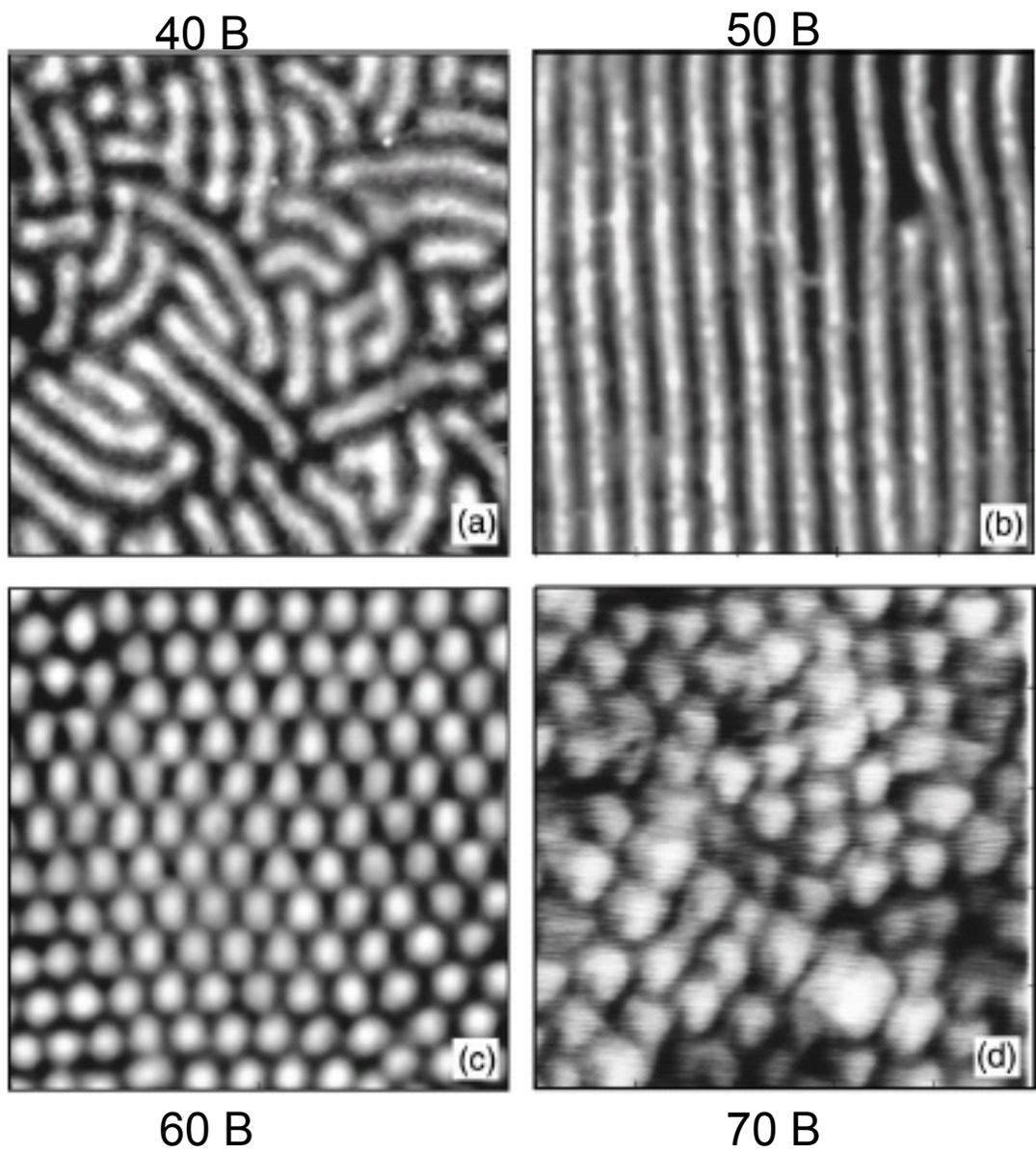
$$IR \gg E$$

Травление при постоянном напряжении U

Рост пленки
($R \uparrow, E \downarrow, I \downarrow$)



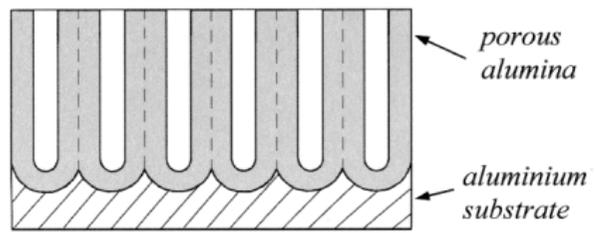
Упорядочение при анодировании алюминия



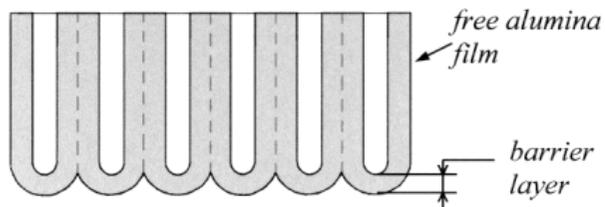
Этанол+вода+HClO₄

Phys. Rev. B 56 (1997) 12608

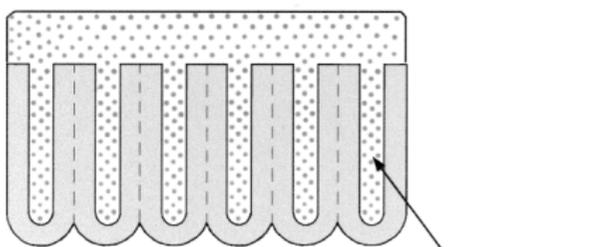
При гексагональном упорядочении возникает возможность формирования вертикальных пор



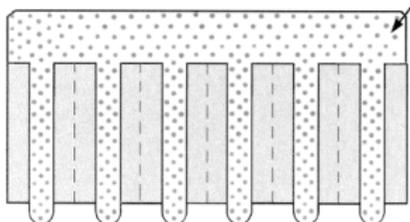
A



B



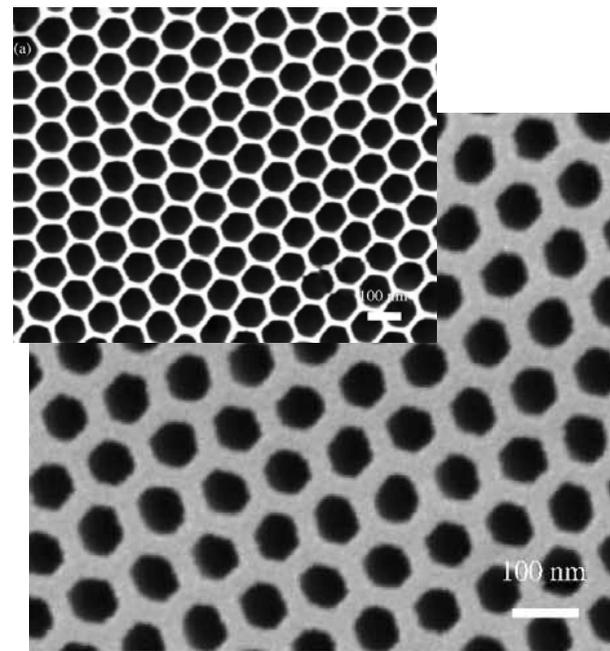
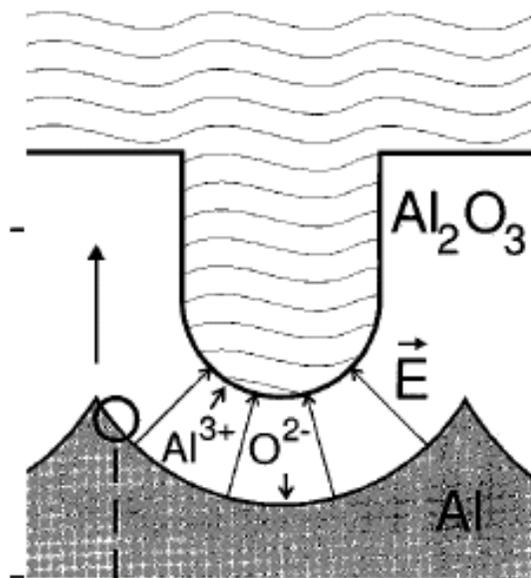
C



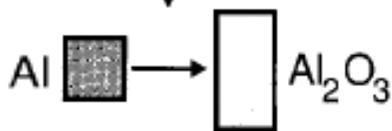
D



E

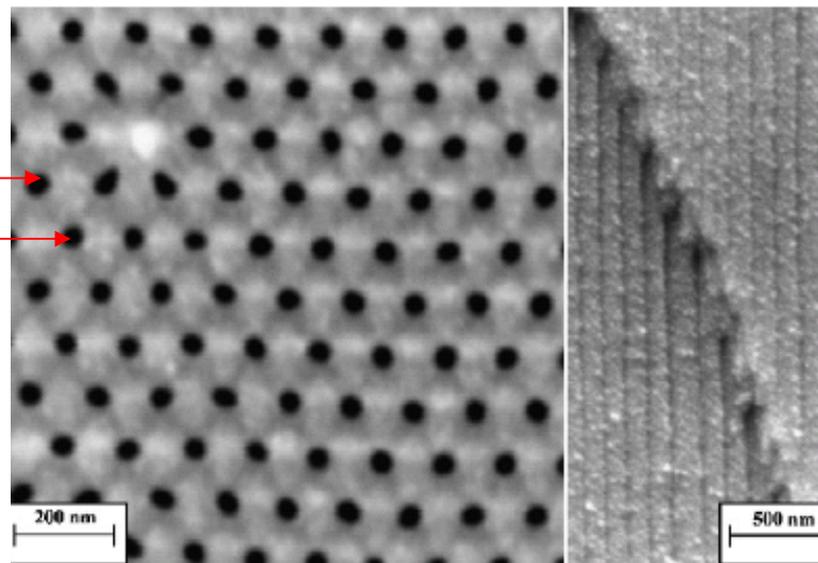


Диаметры от 15-20 нм



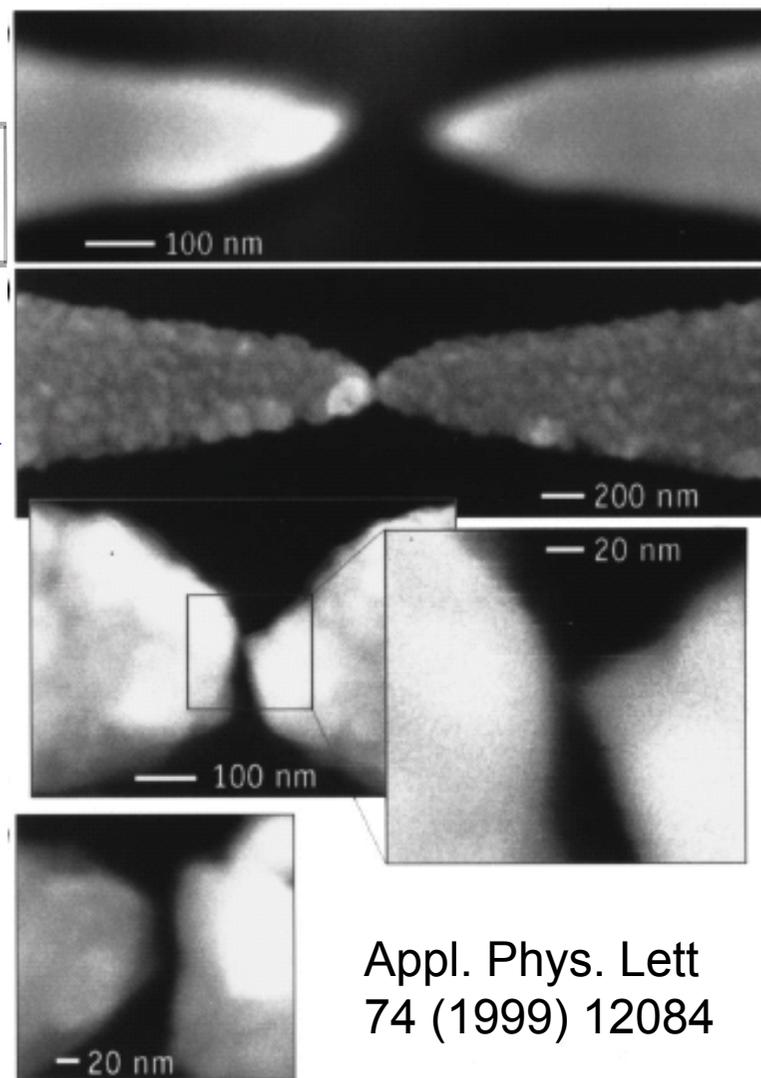
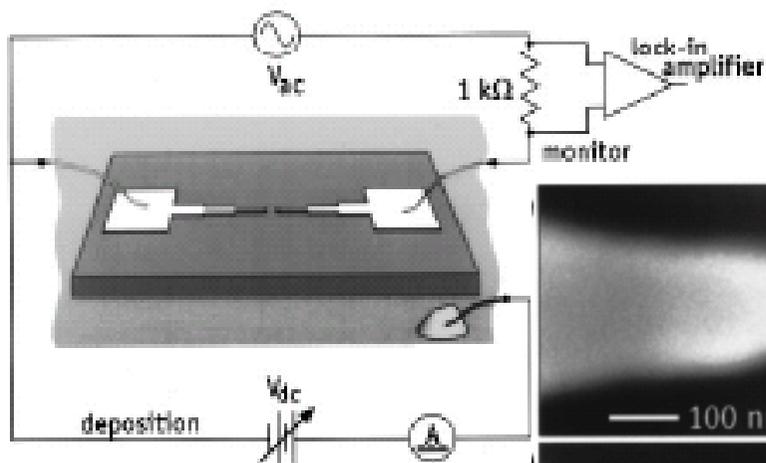
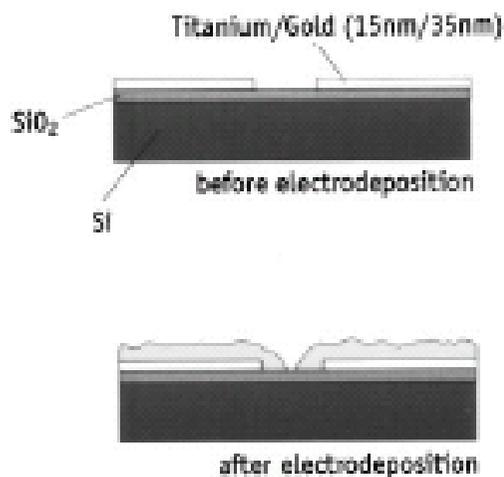
60-150 нм

до 100-150 мкм

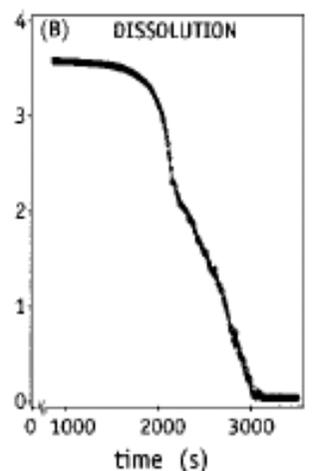
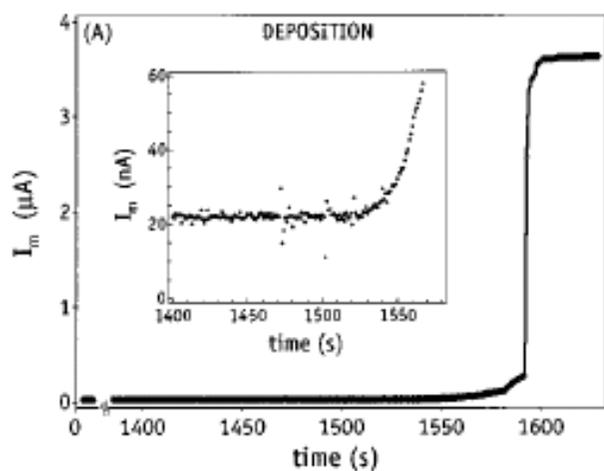


Локальное растворение – создание зазоров

Осаждение-растворение
золота из $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$



↓ электроосаждение

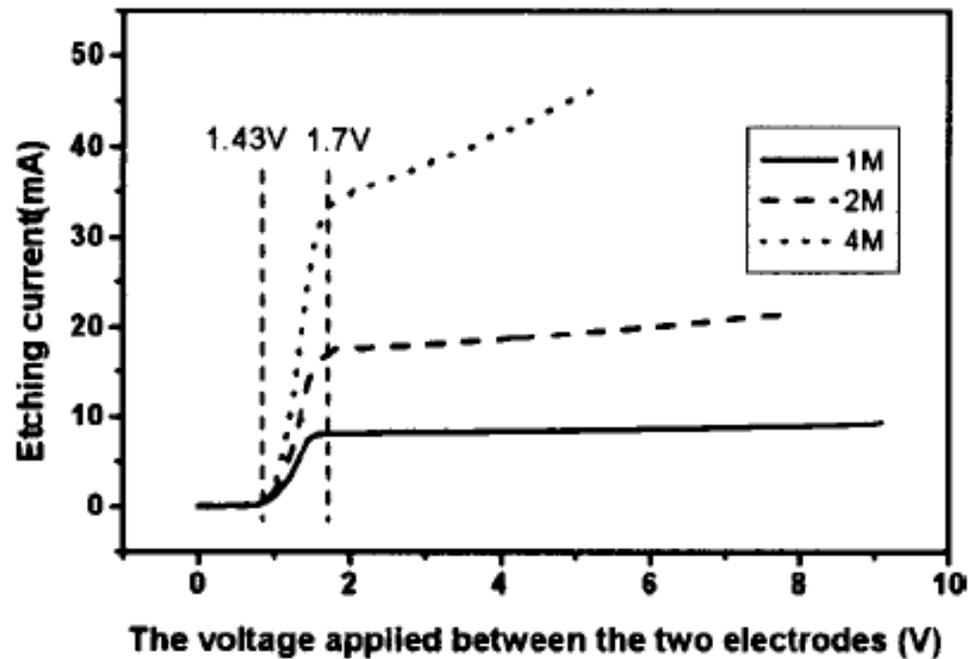
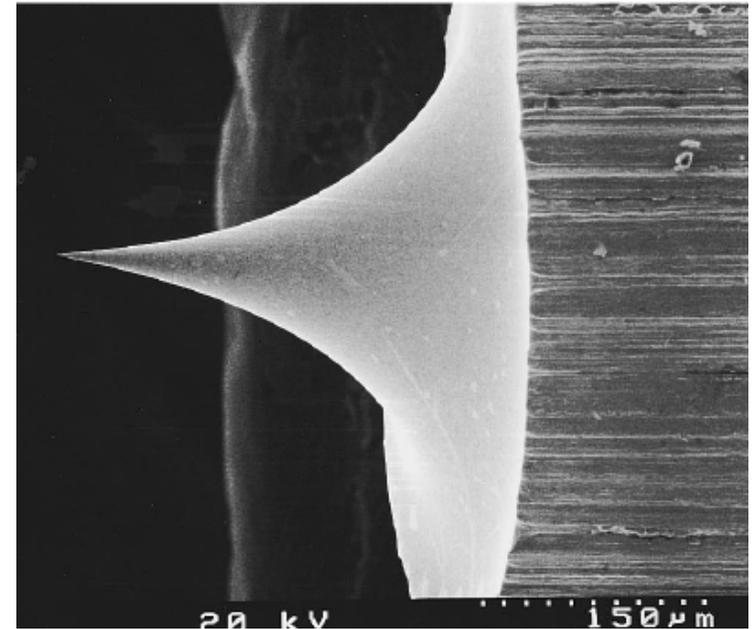
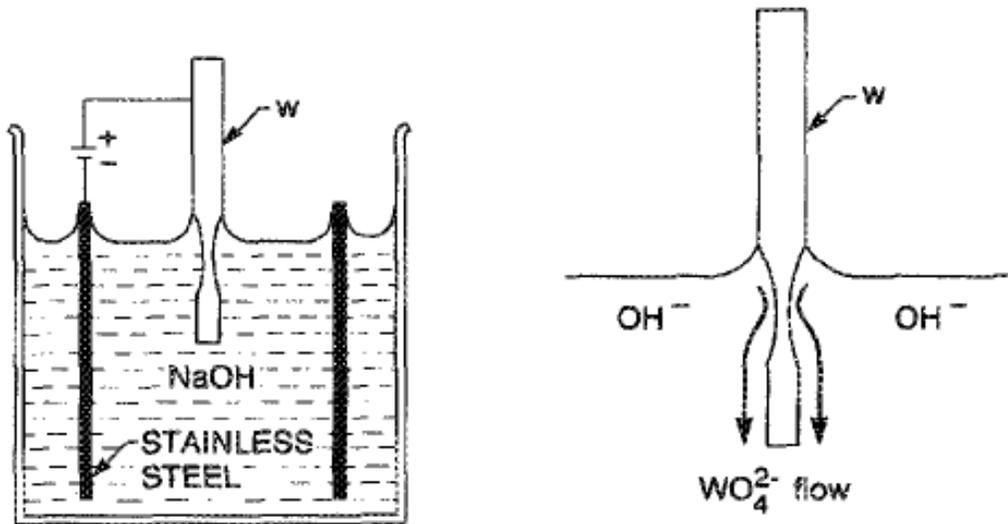


↑ удаление
перемычки
растворением

резистометрический контроль

Appl. Phys. Lett
74 (1999) 12084

Электрохимическое заострение (зонды СТМ)

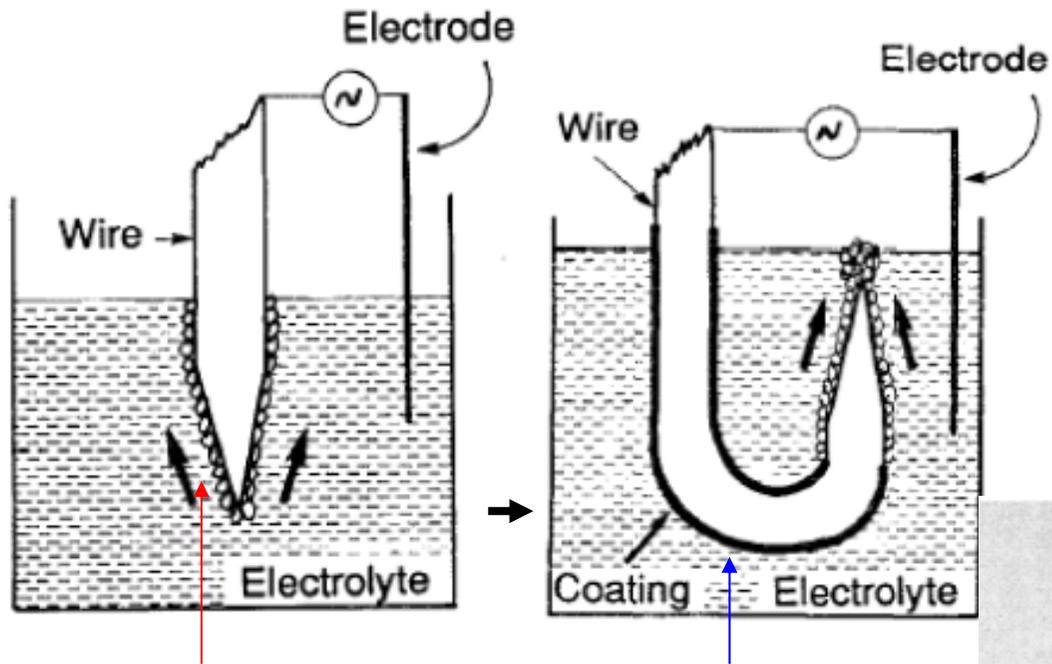


Вольфрам: NaOH, KOH

Pt-Ir: с добавками цианидов

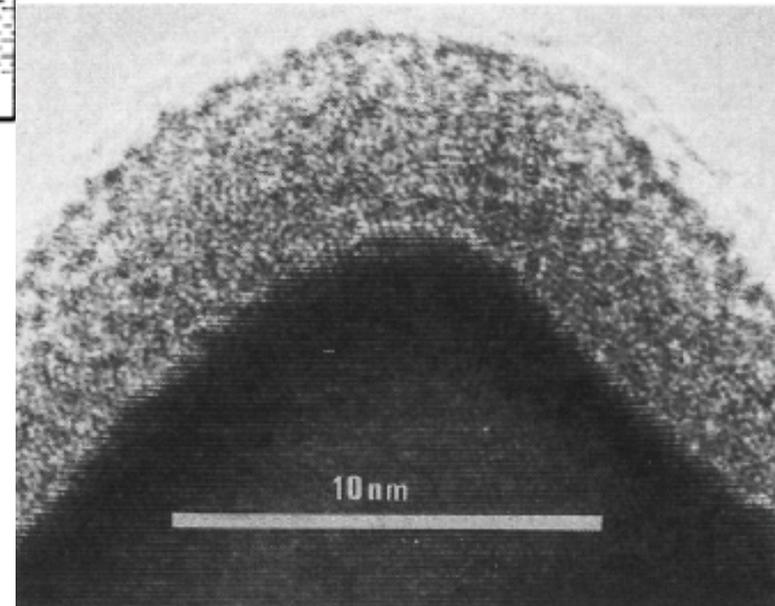
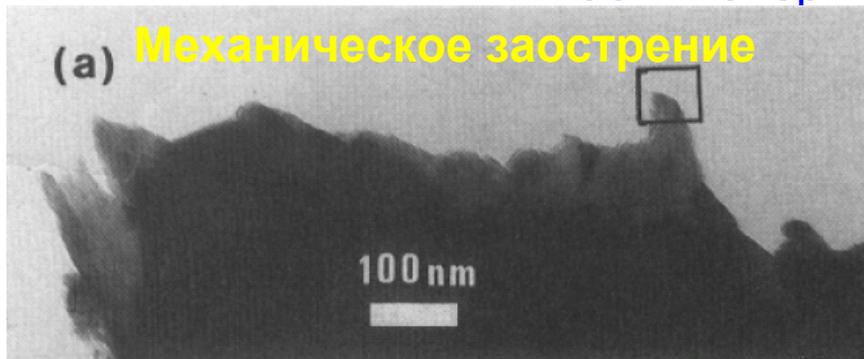
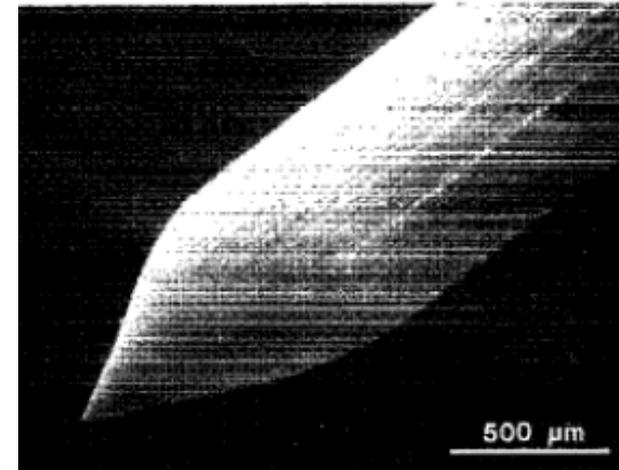
J.Vac.Sci.Technol.B 14(1996)1

Травление вольфрама переменным током в обычной и инвертированной конфигурации



газовыделение

изоляция основной части поверхности

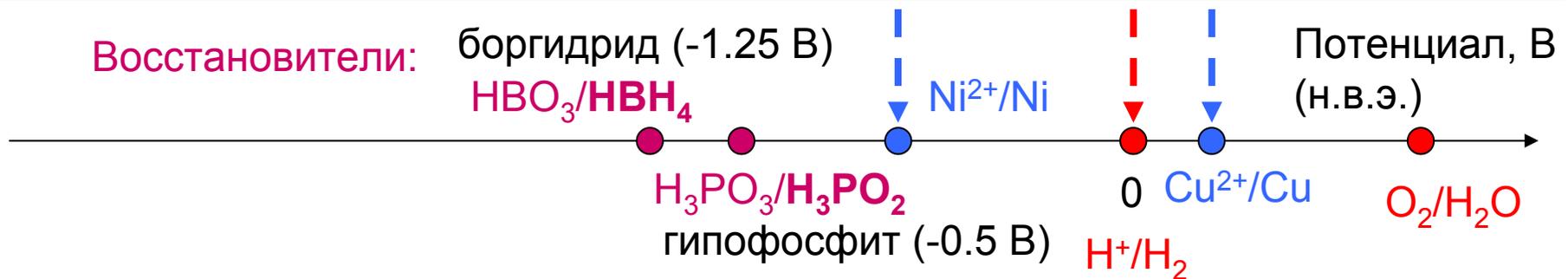


«Химическое» (бестоковое) осаждение – electroless deposition

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,50
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



Управление: температура, природа восстановителя, концентрации

Проблемы: не единственный твердый продукт; низкая контролируемость

Пересыщение → Образование зародыша (nucleus)

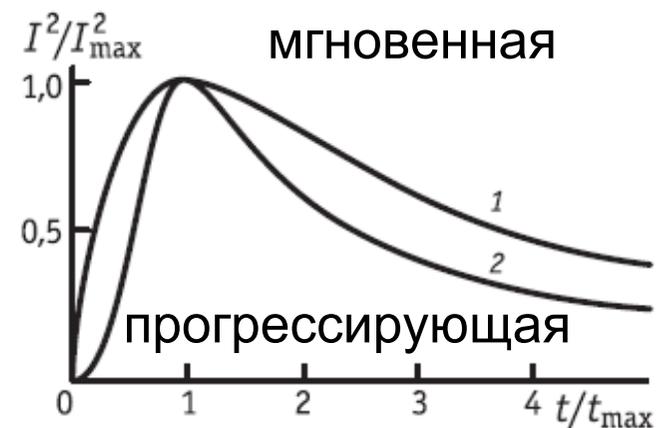
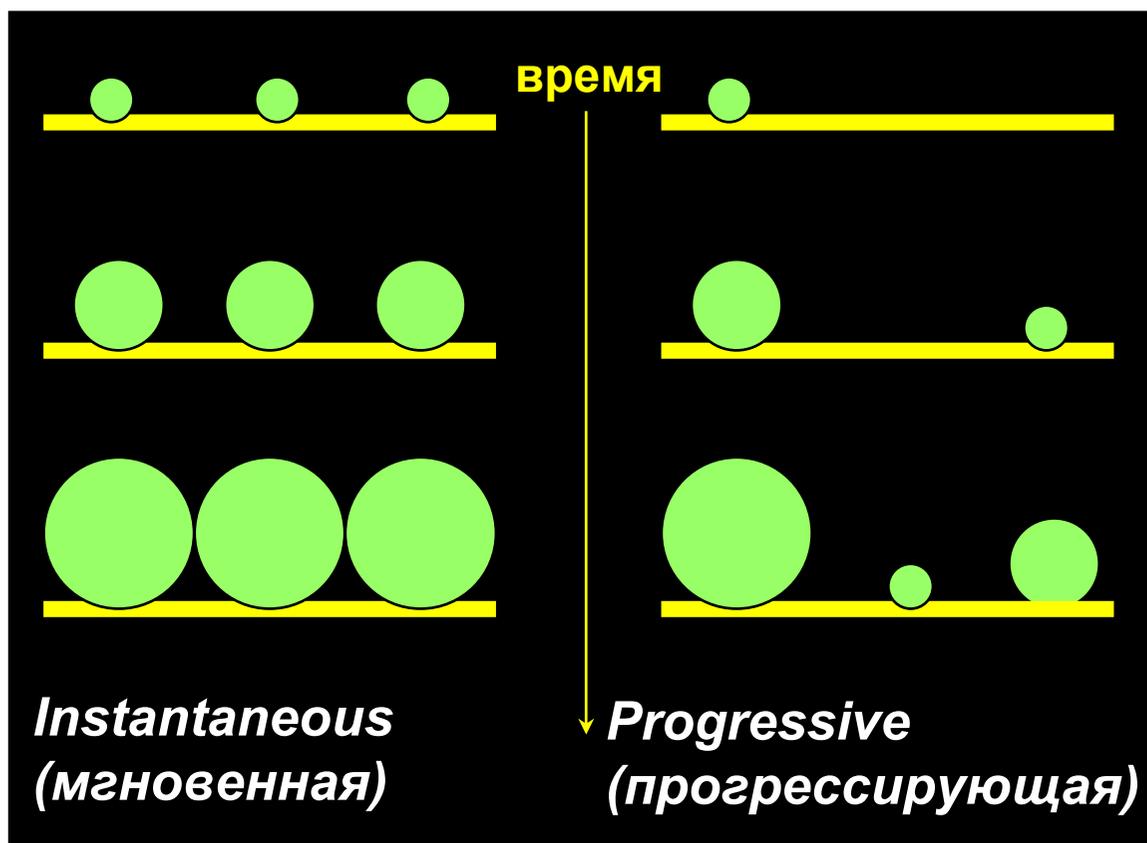
Активные центры

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)]$$

$$I = nFkS(t)$$

Перекрытие

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



Зависимость от потенциала E

Замедлена стадия
переноса электрона

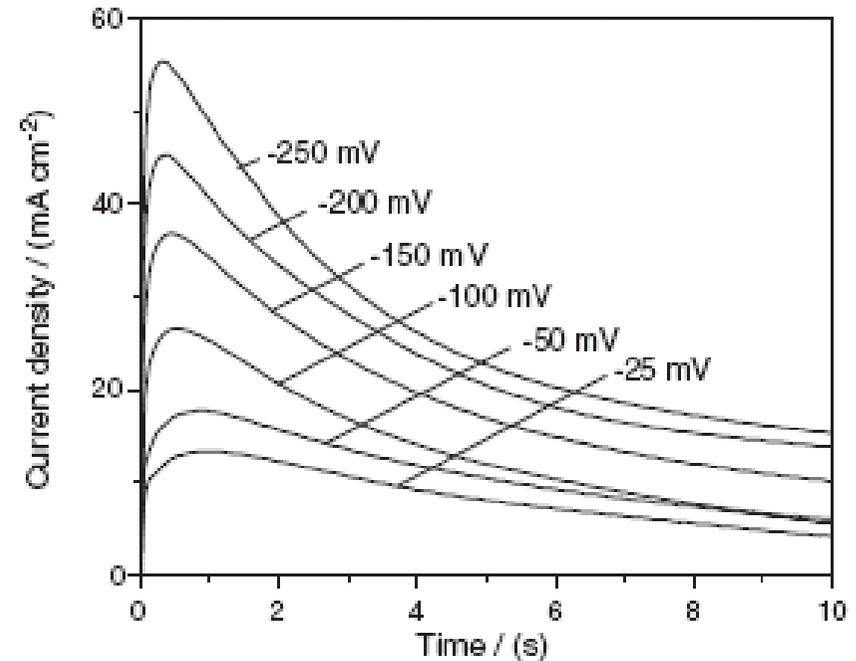
Замедлена стадия
подвода реагента

$$E = a + b \log i$$

$$i = i_{dif}(c_{local})$$

↑
Скорость процесса
(плотность тока)

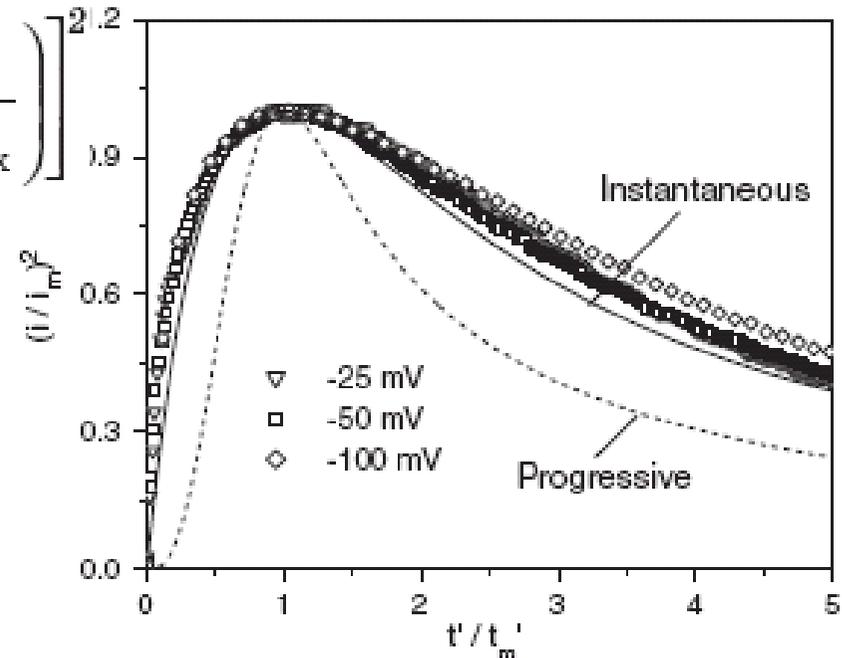
$$i = I/S$$



$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{\max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^{2,2}$$

Вид приведенного транзientа
зависит от

- природы медленной стадии
- геометрии зародыша
- геометрии роста

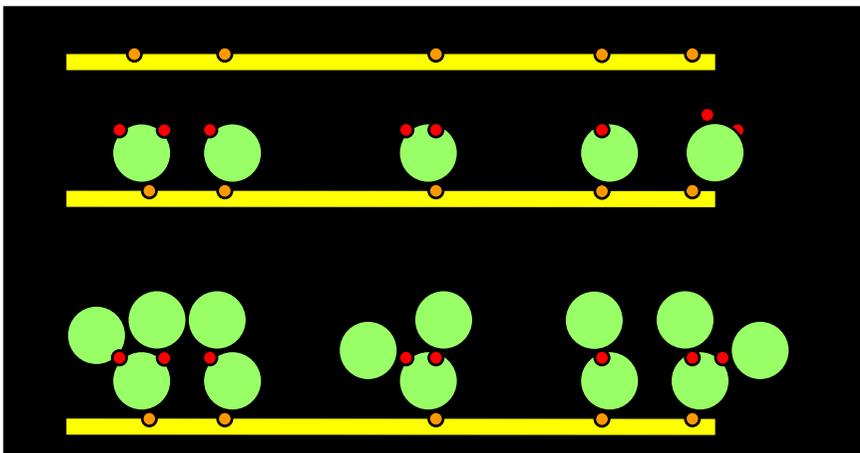
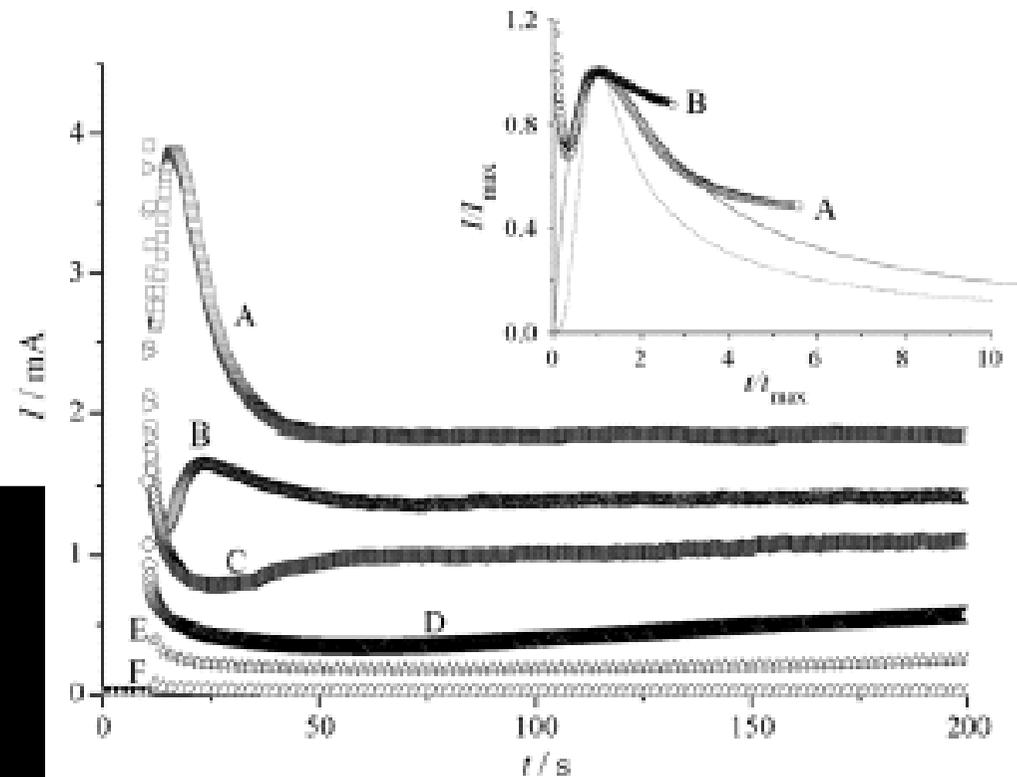
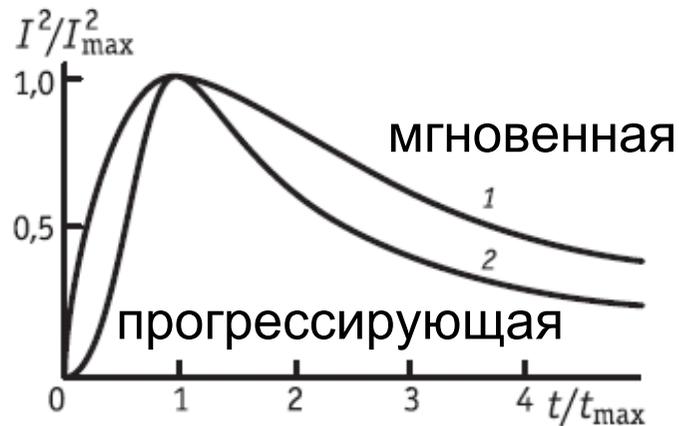


Наклоны на начальных участках I,t-кривых (current transients)

n	Контроль	Геометрия зародыша (роста)	Характер нуклеации
0	Диффузионный	$2D$	Мгновенная
1/2	Диффузионный	$3D$	Мгновенная
1	Кинетический	$2D$	Мгновенная
1	Кинетический	$1D$	Прогрессирующая
1	Диффузионный	$2D$	Прогрессирующая
3/2	Диффузионный	$3D$	Прогрессирующая
2	Кинетический	$3D$	Мгновенная
2	Кинетический	$2D$	Прогрессирующая
3	Кинетический	$3D$	Прогрессирующая

Анализ транзиентов тока в приведенных координатах (один из многочисленных примеров)

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{\max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2$$



вторичная нуклеация

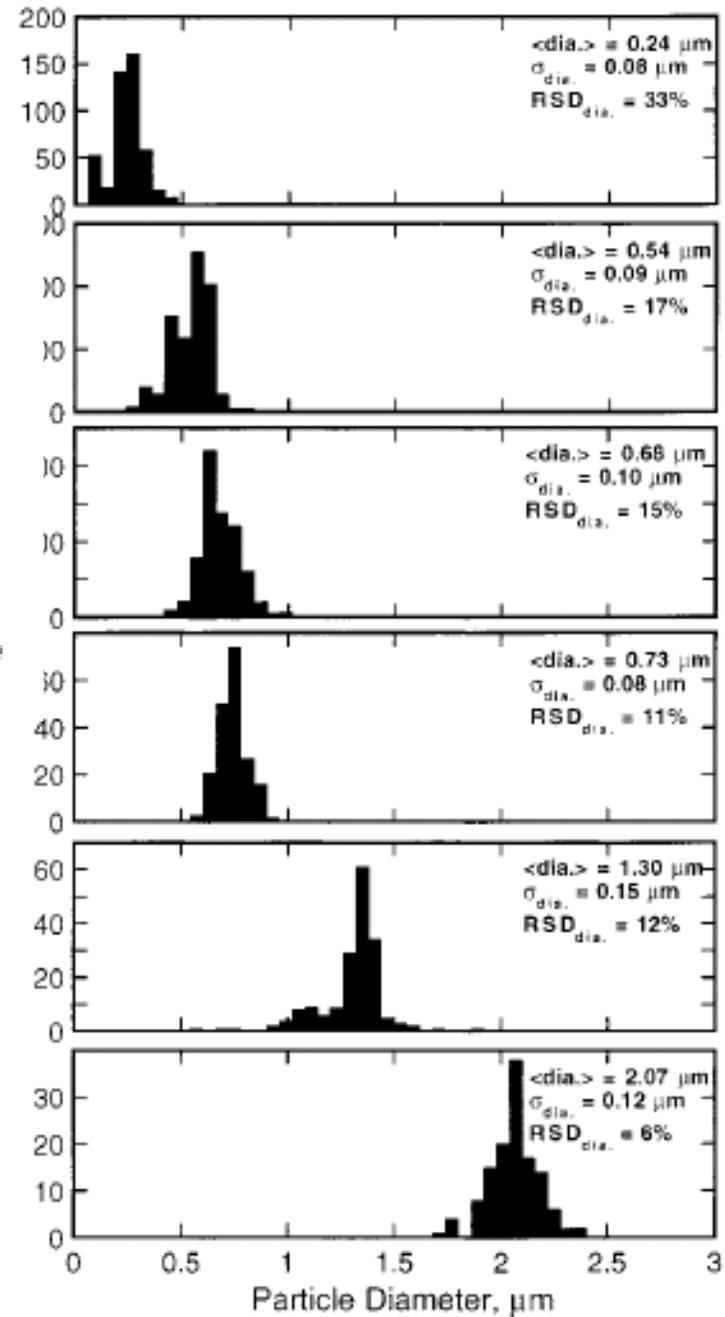
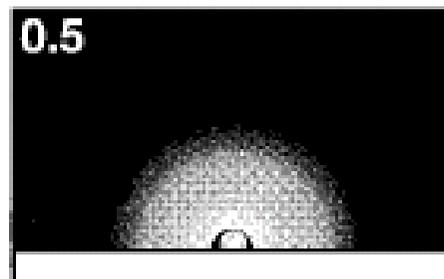
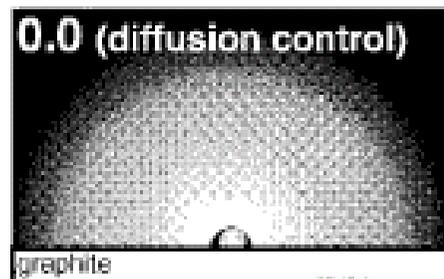
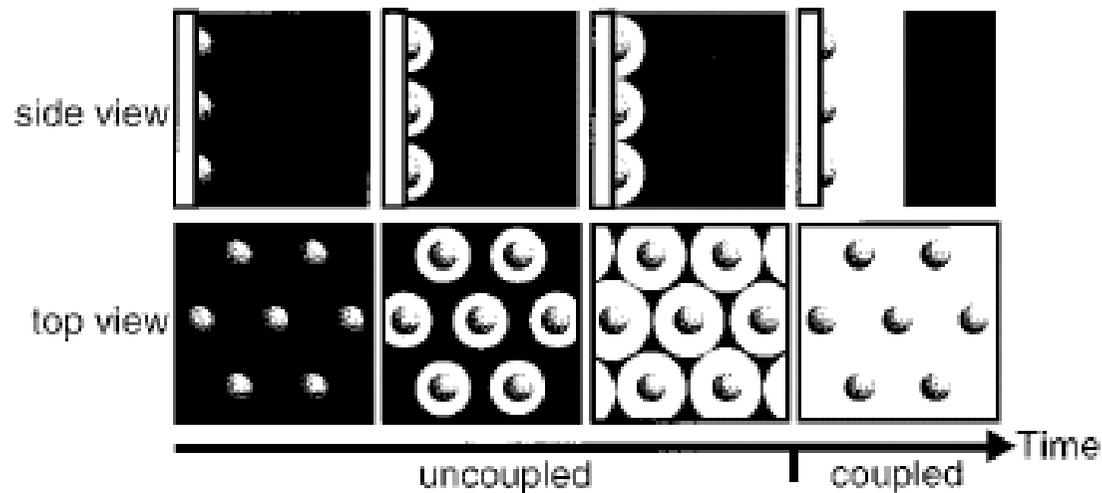


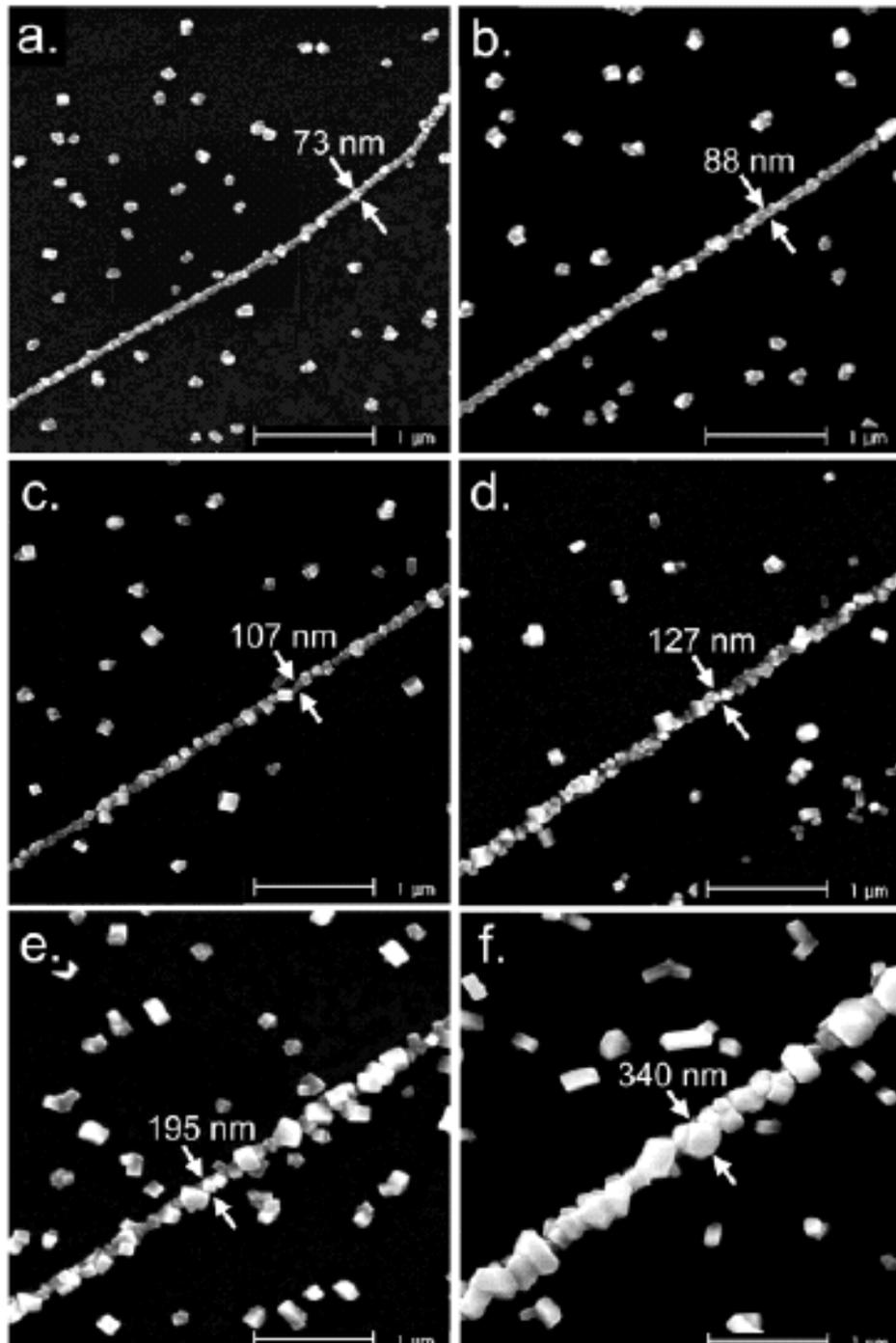
<http://www.galvanicworld.com/consultforum/>

«Покрyтия металлические и неметаллические
неорганические. Операции технологических
процессов получения покpытий»

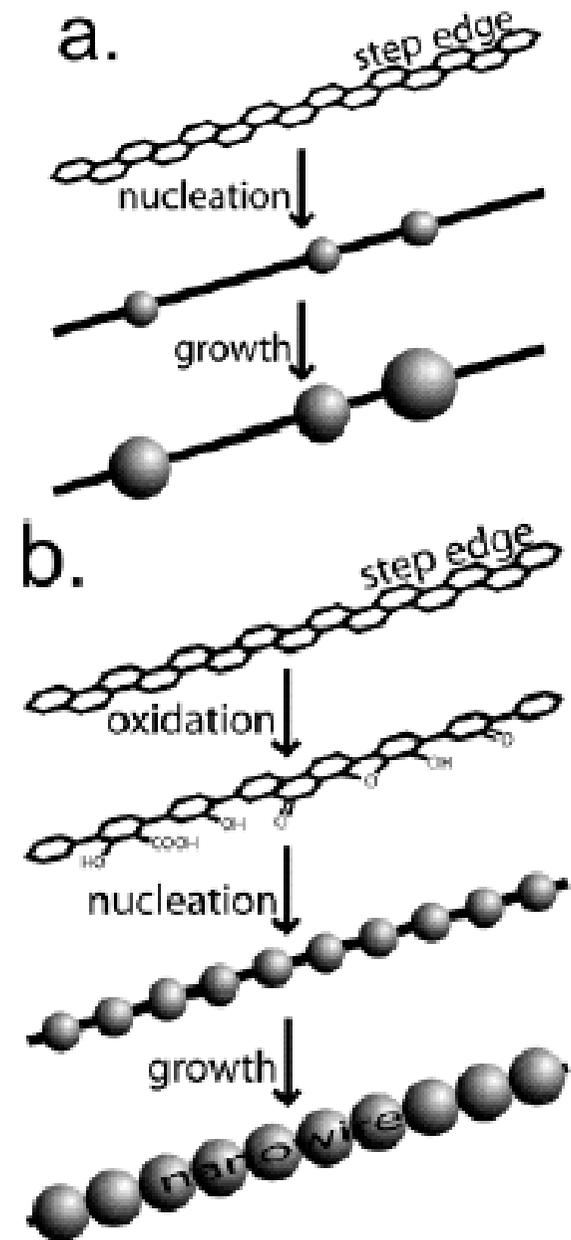
ГОСТ 9.305 - 84

Контроль размера частиц

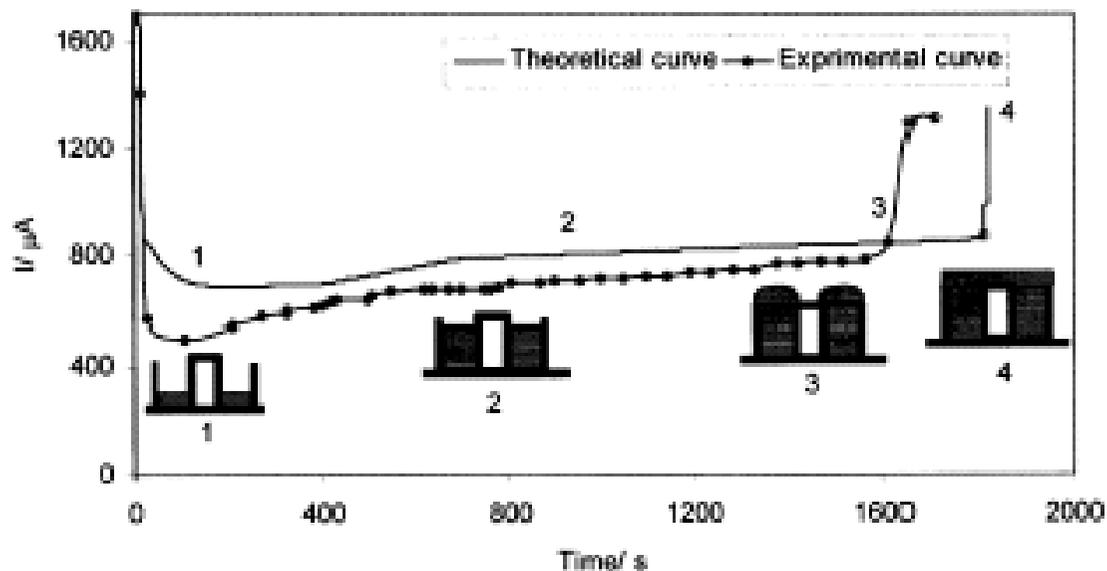
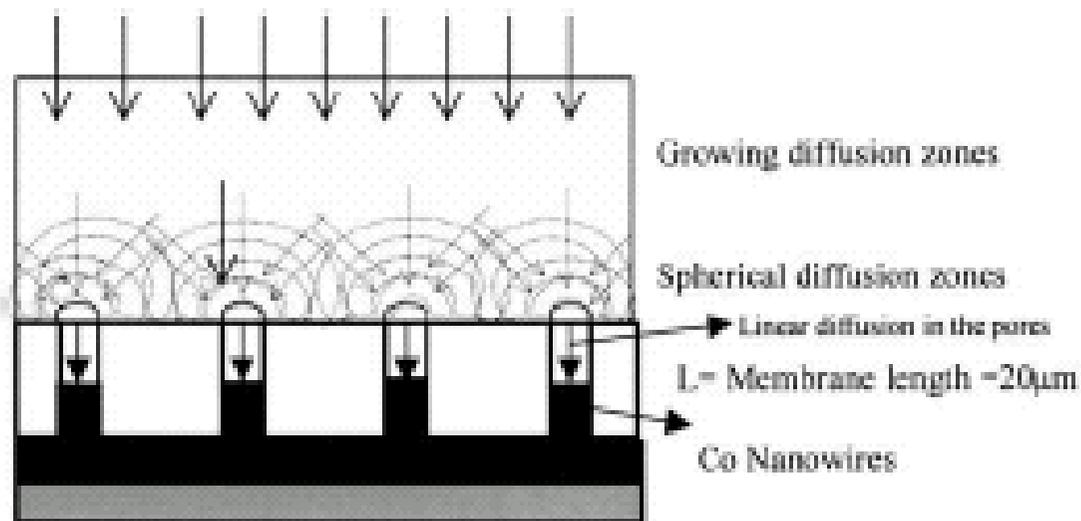




«Step decoration»

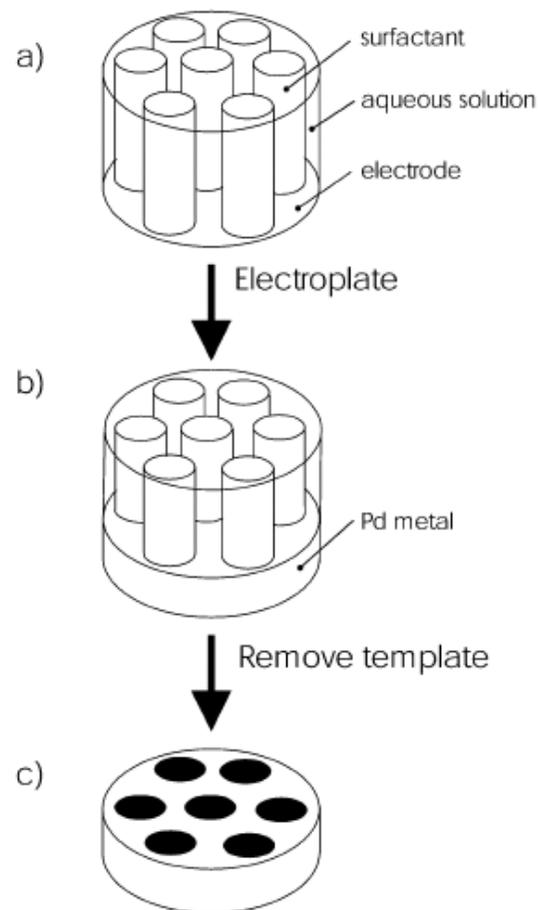


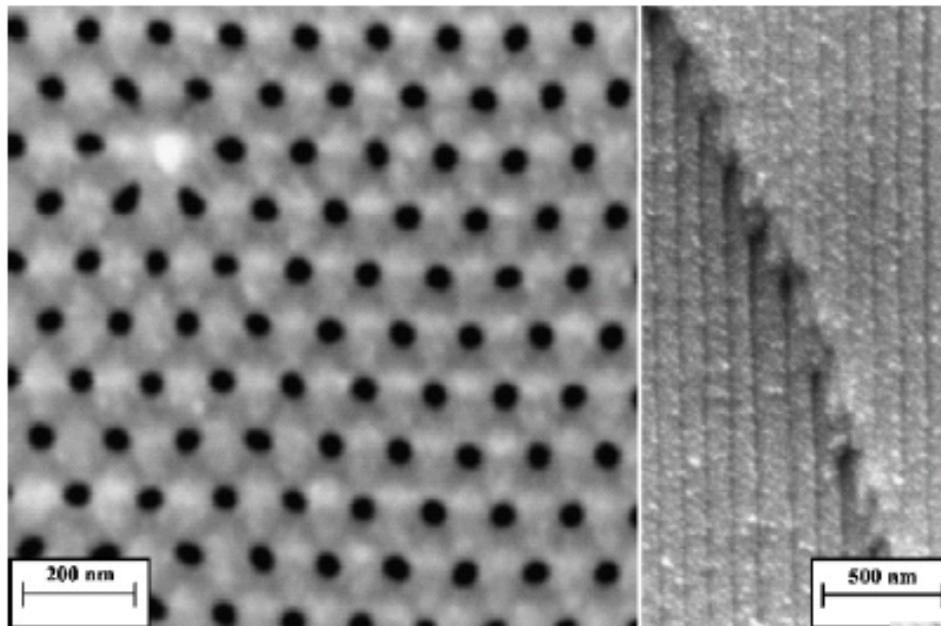
Темплейтное осаждение



Матрицы:

- твердые неорганические
- полимерные
- жидкие кристаллы

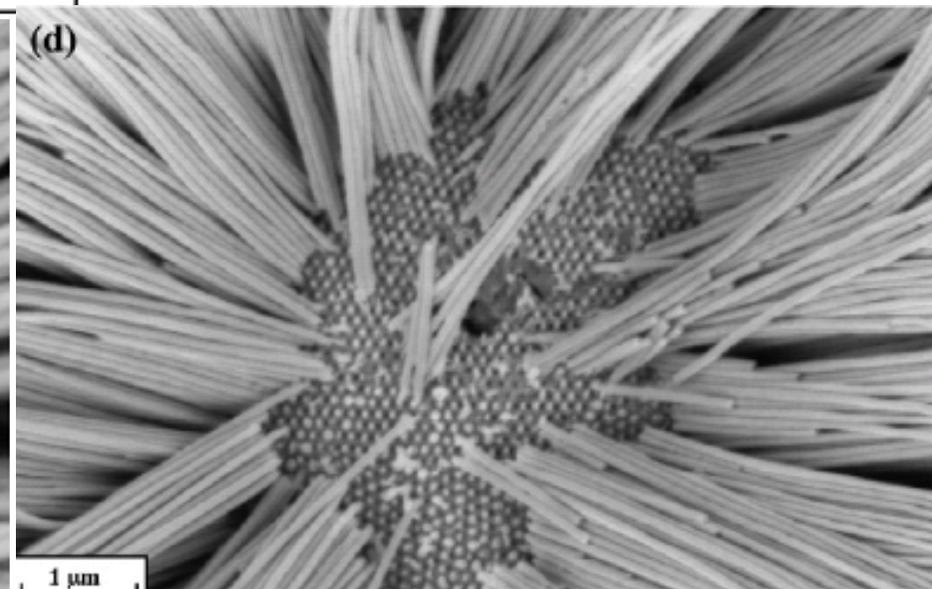




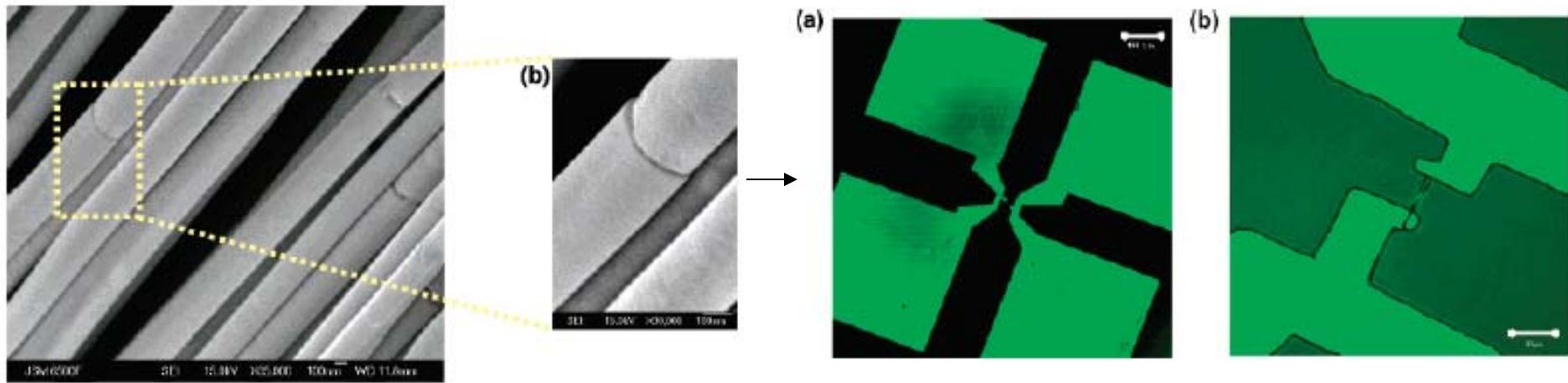
«Анодный» оксид алюминия

Поры 15 – 150 нм

Толщины – до 100 -200 мкм

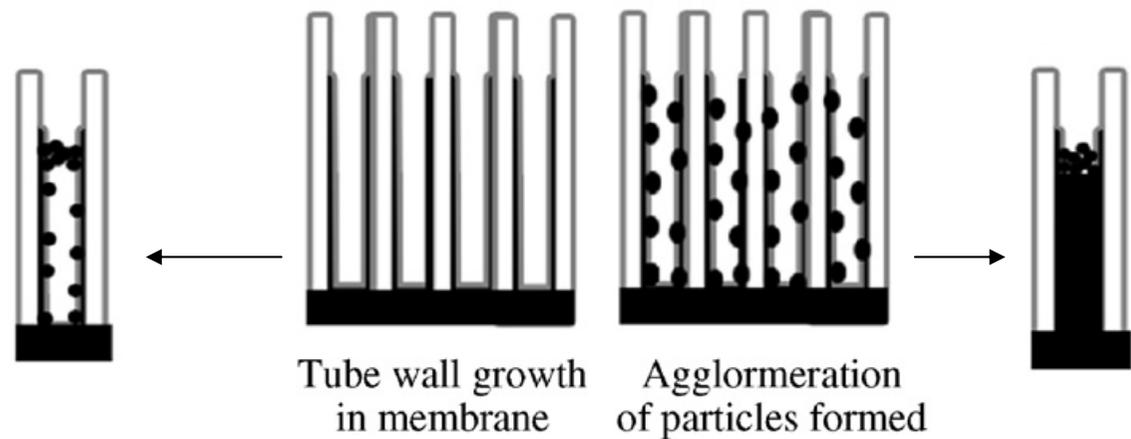
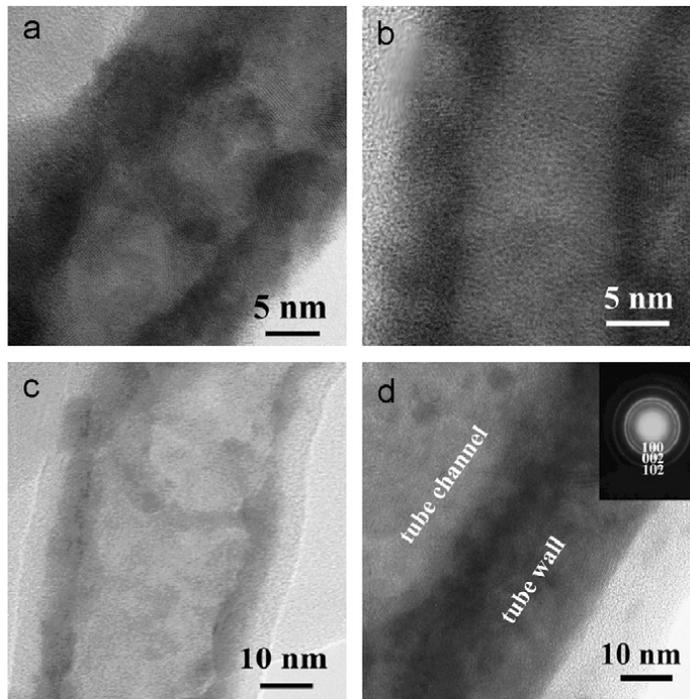


Золото в оксидно-алюминиевых матрицах

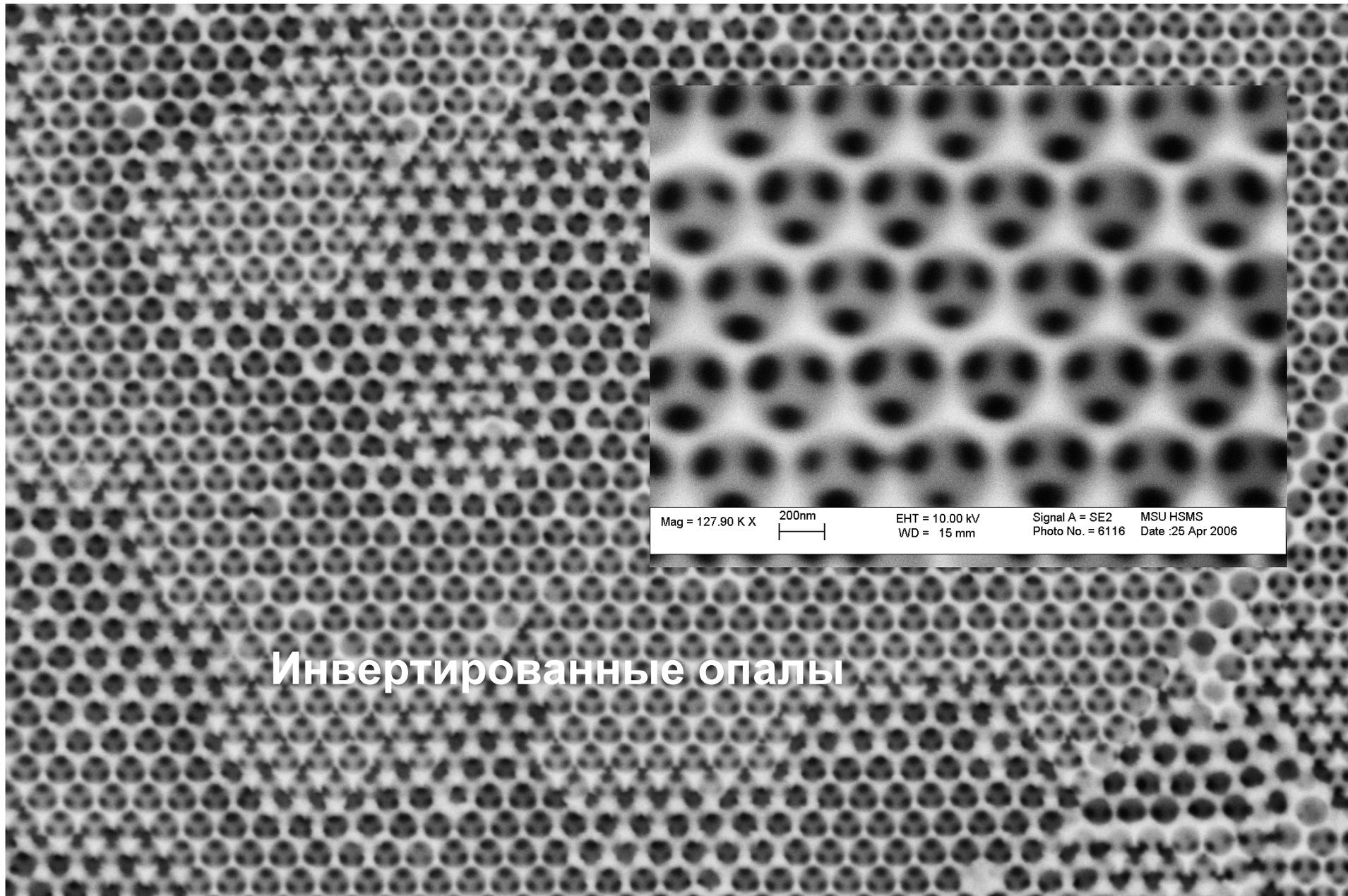


Anal. Chem. 78 (2006) 951

CdS в трековых мембранах



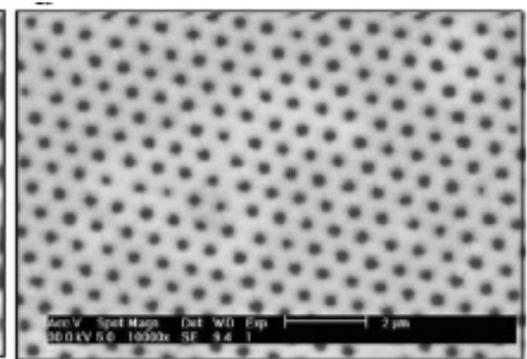
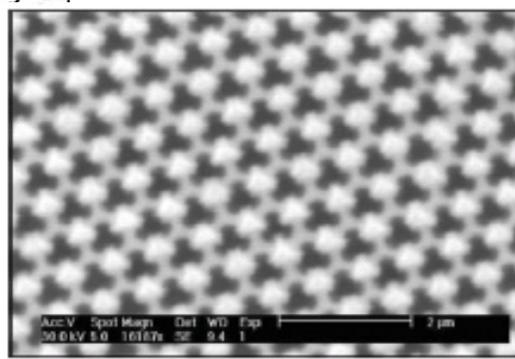
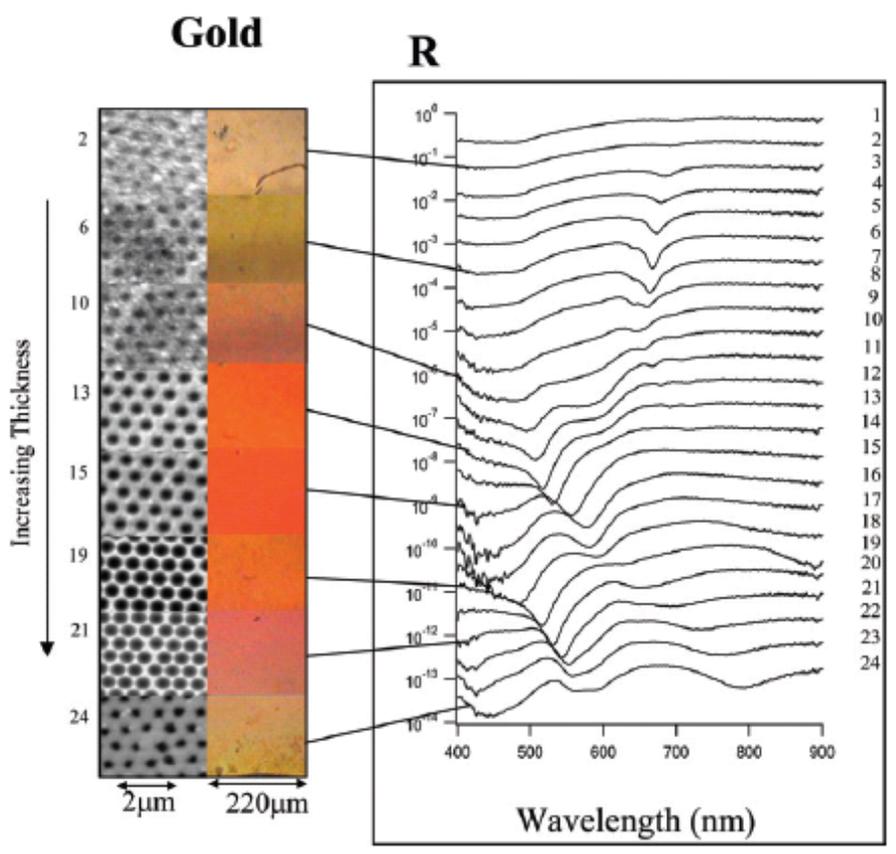
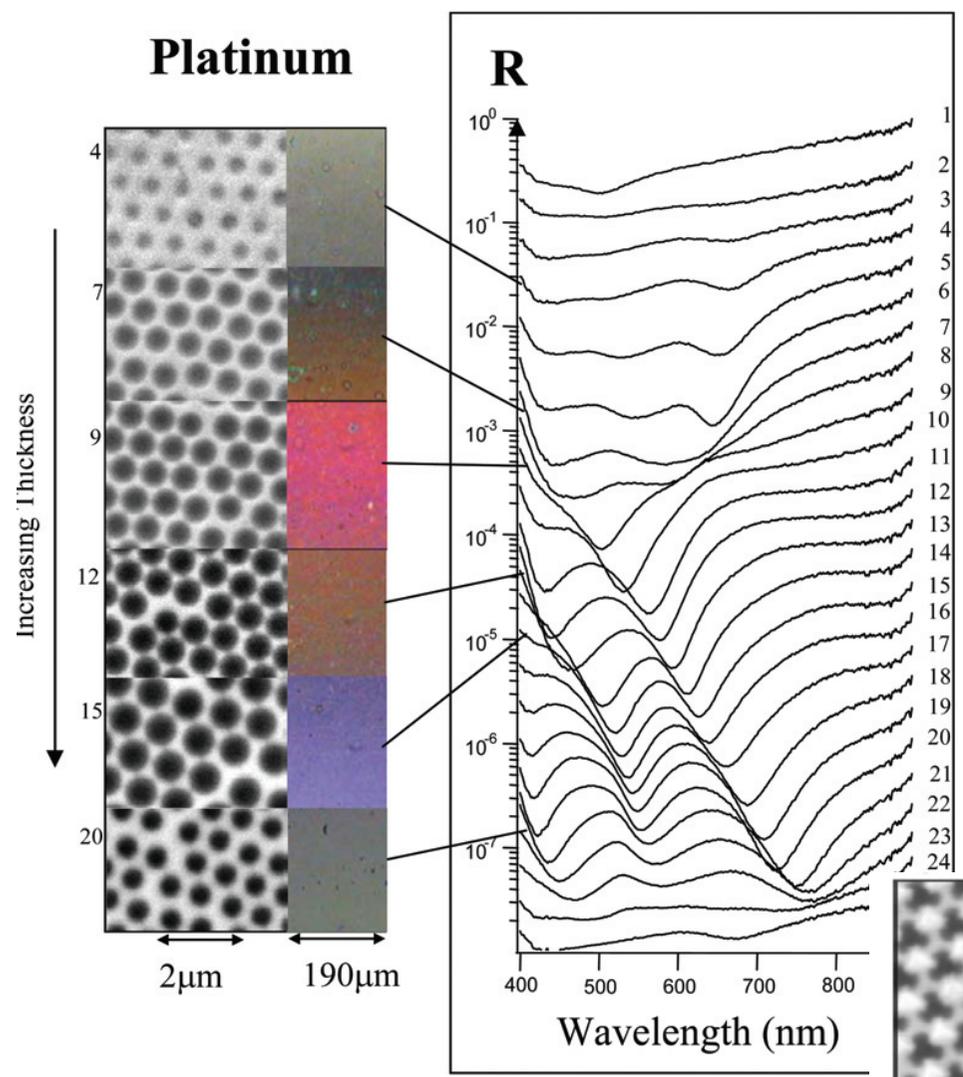
J. Crystal Growth 310 (2008) 612 19



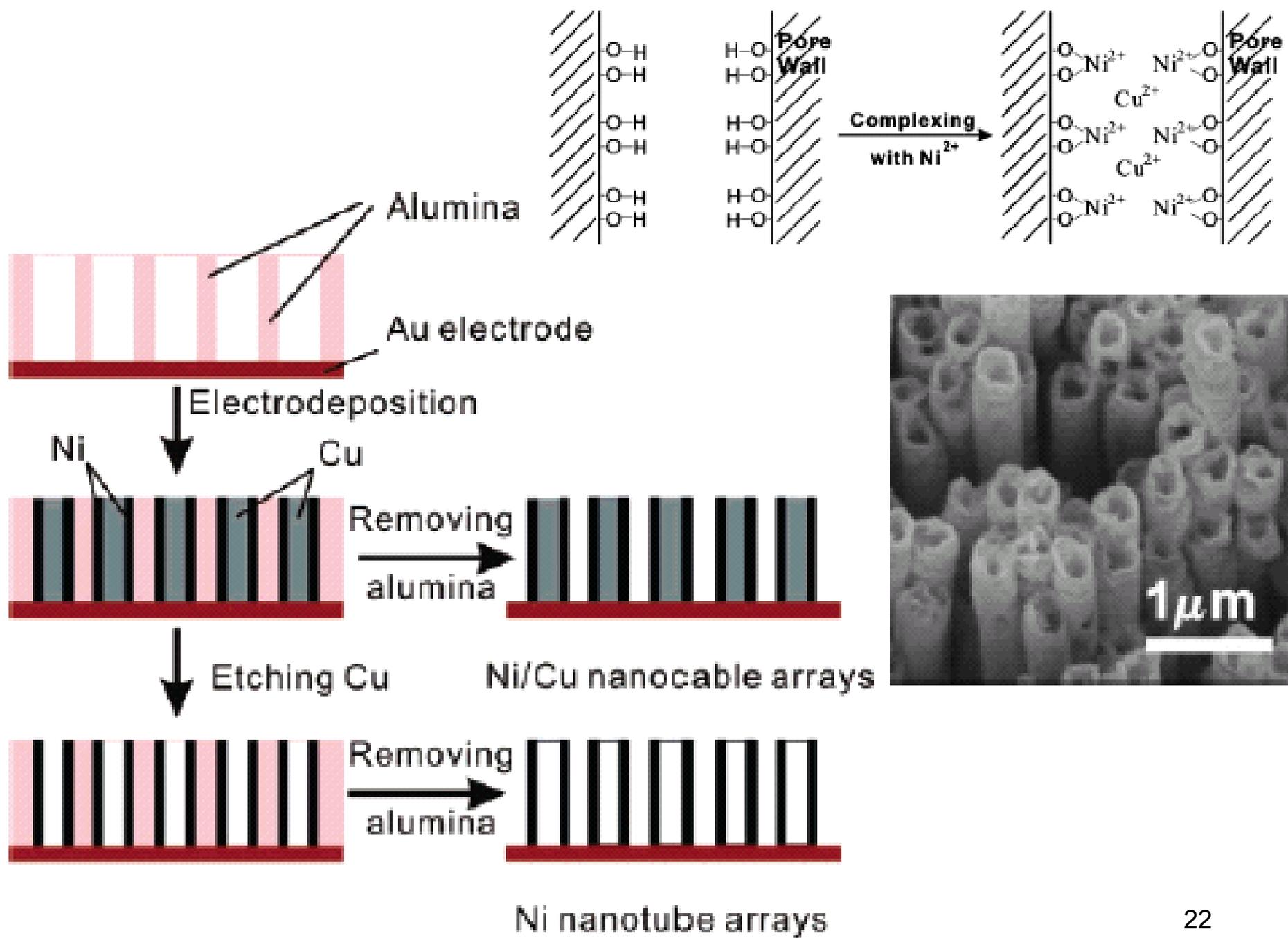
Mag = 127.90 K X 200nm EHT = 10.00 kV Signal A = SE2 MSU HSMS
WD = 15 mm Photo No. = 6116 Date :25 Apr 2006

Инвертированные опалы

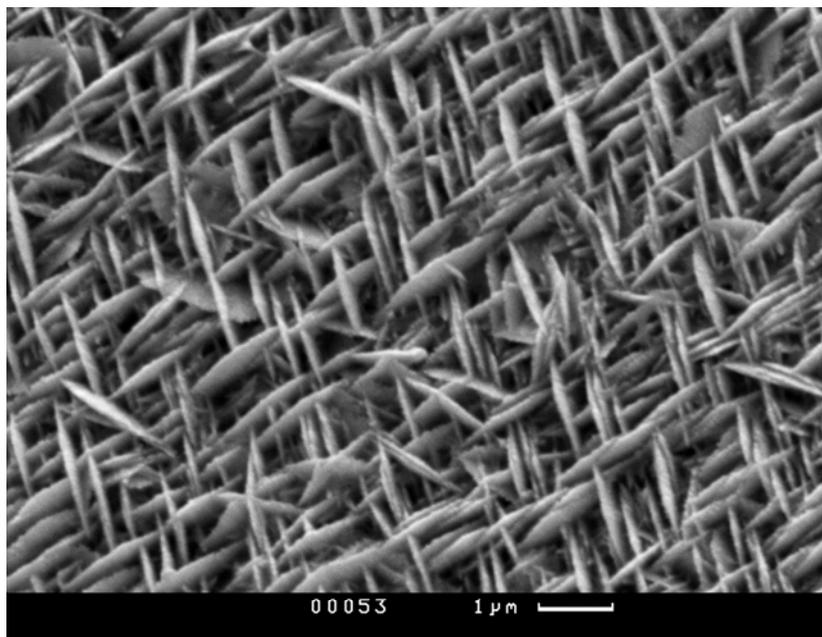
Mag = 20.00 K X 2μm EHT = 10.00 kV Signal A = SE2 MSU HSMS
WD = 15 mm Photo No. = 6129 Date :25 Apr 2006



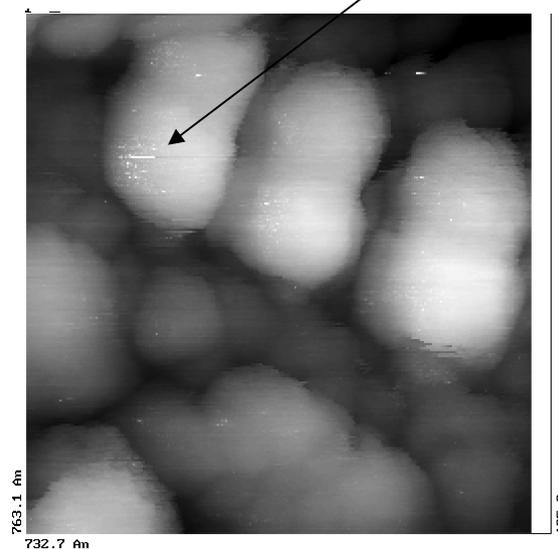
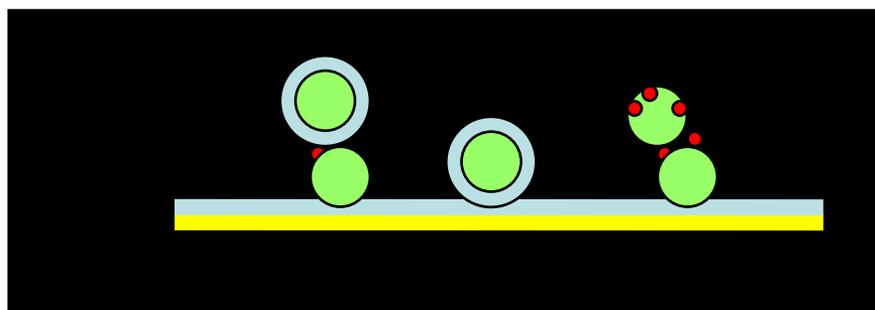
Faraday Discuss. 125 (2004) 117



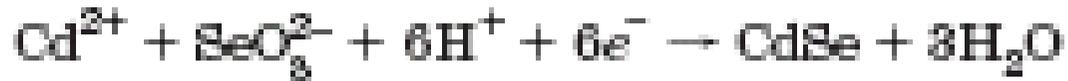
Квазиплатирование: палладий - полиэтиленгликоль



5 nm



Осаждение бинарных и многокомпонентных фаз

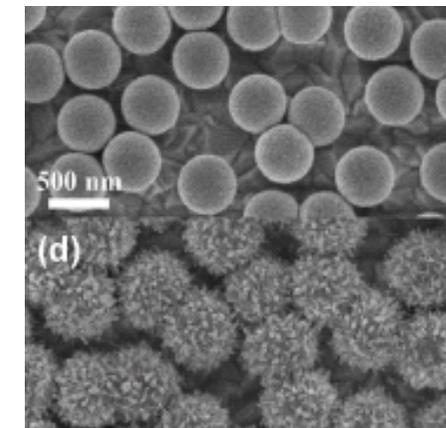
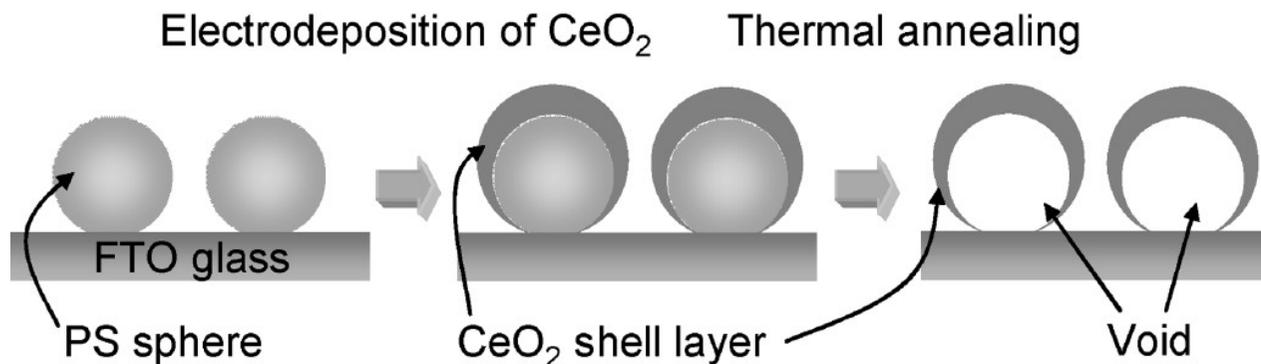


Катодная
электрокристаллизация

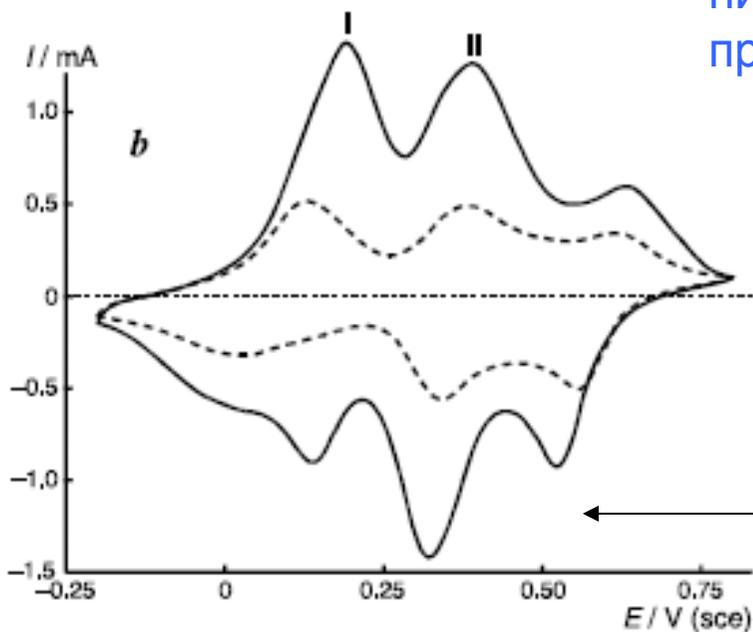
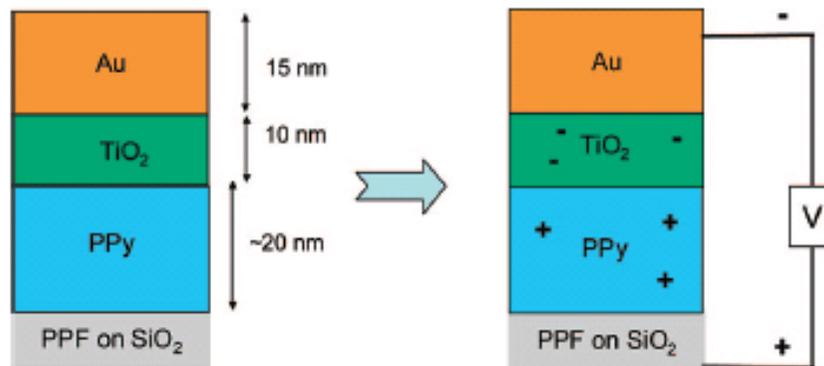
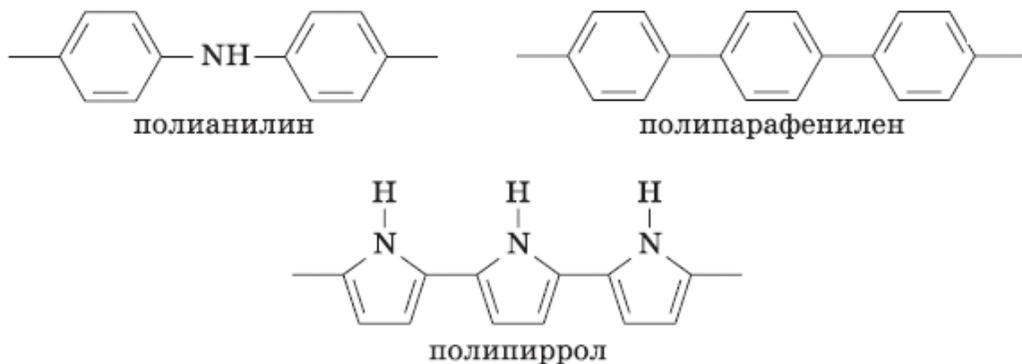


Анодная электро-
кристаллизация

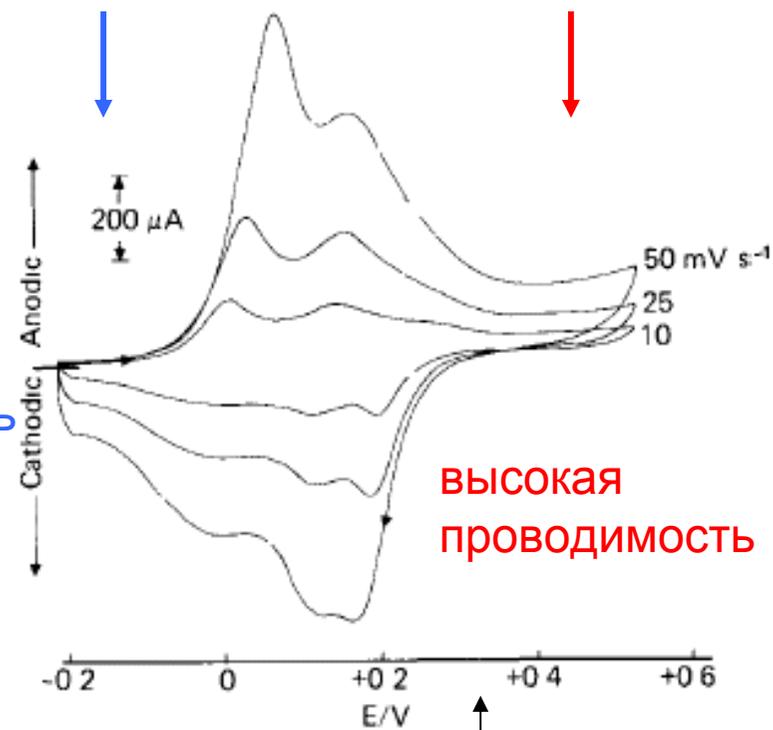
Различие растворимостей окисленной и восстановленной форм



Осаждение полимеров (анодное)



низкая проводимость

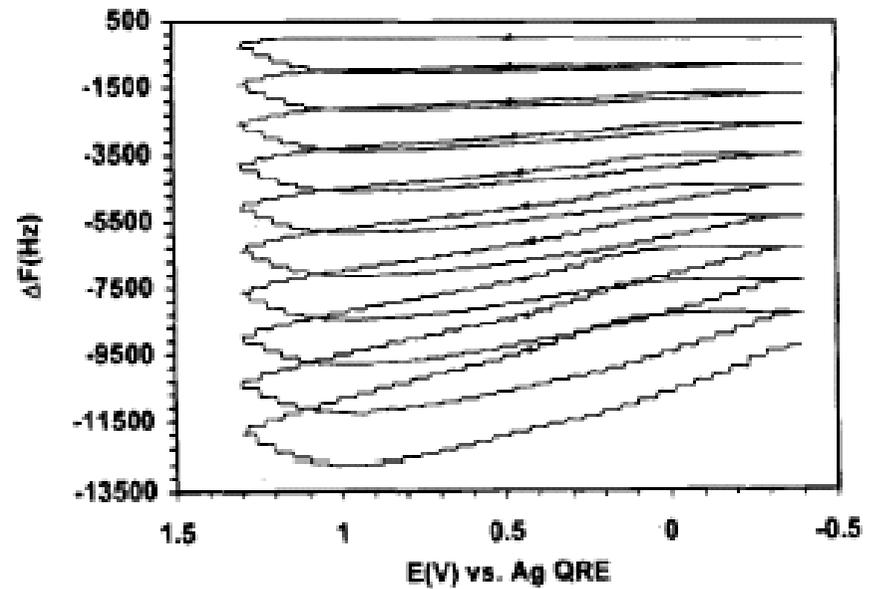
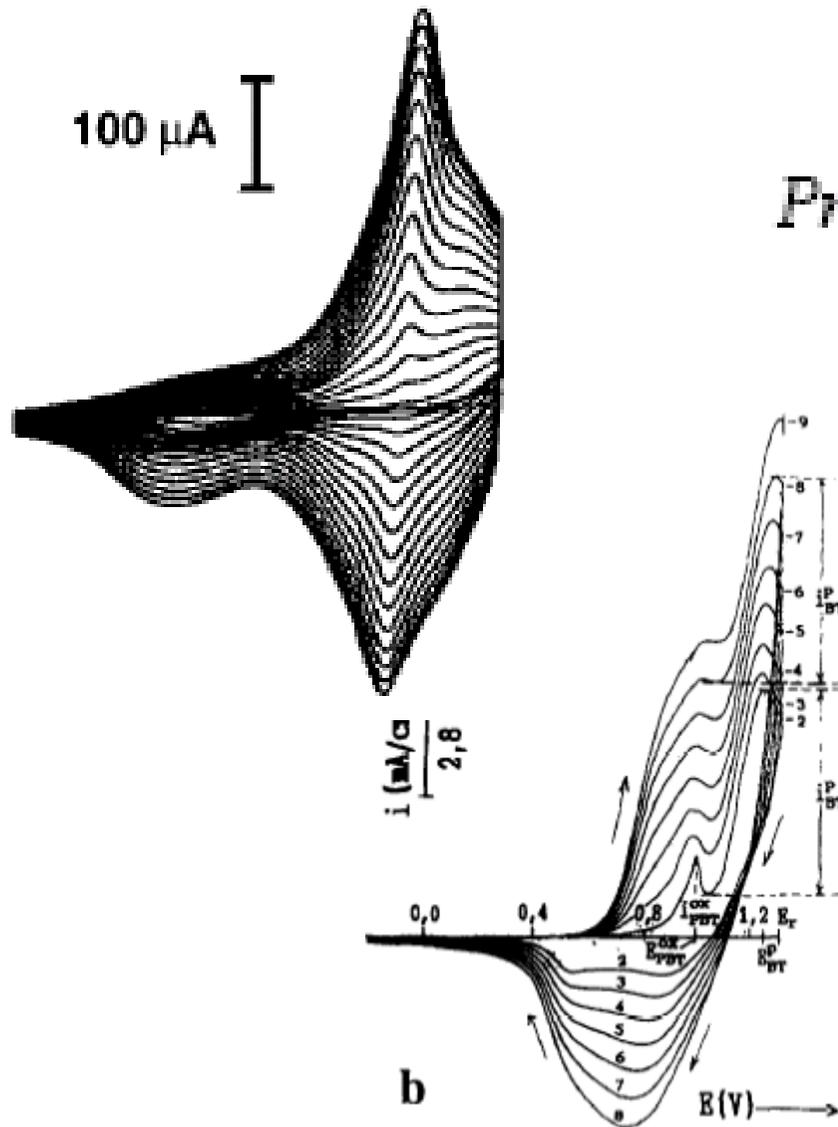


перезарядка полимеров и олигомеров

Рост перезаряжаемых пленок в режиме циклической
 вольтамперометрии:
 полимеры; берлинские лазури

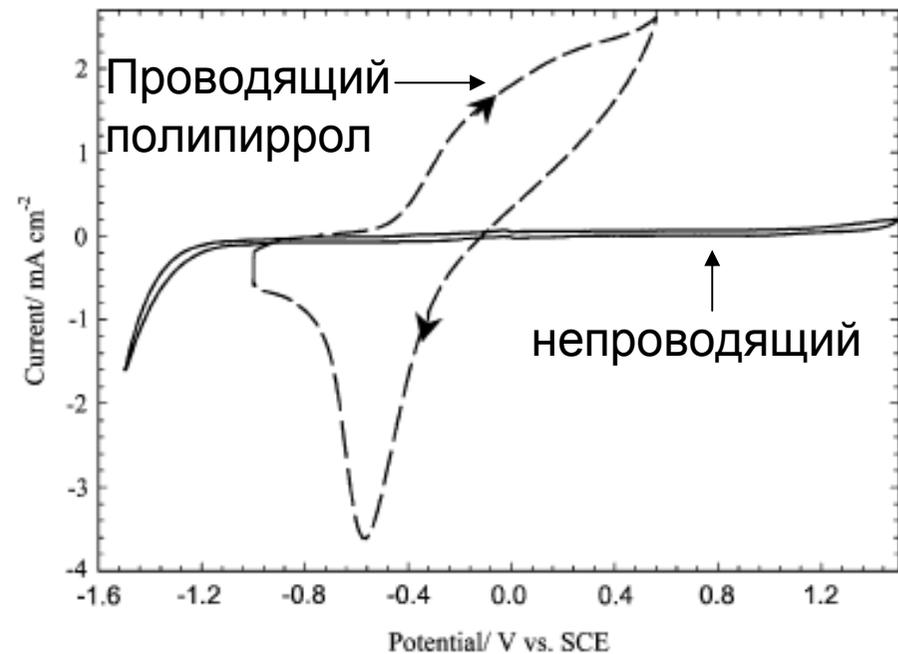
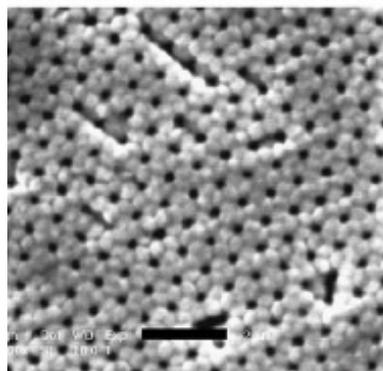
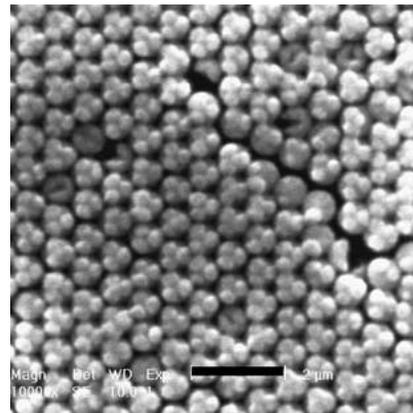
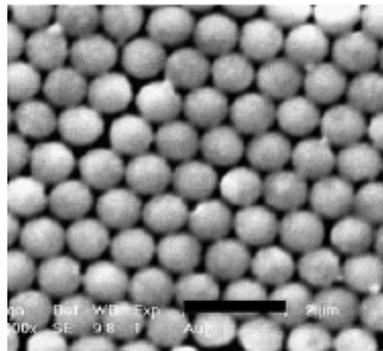
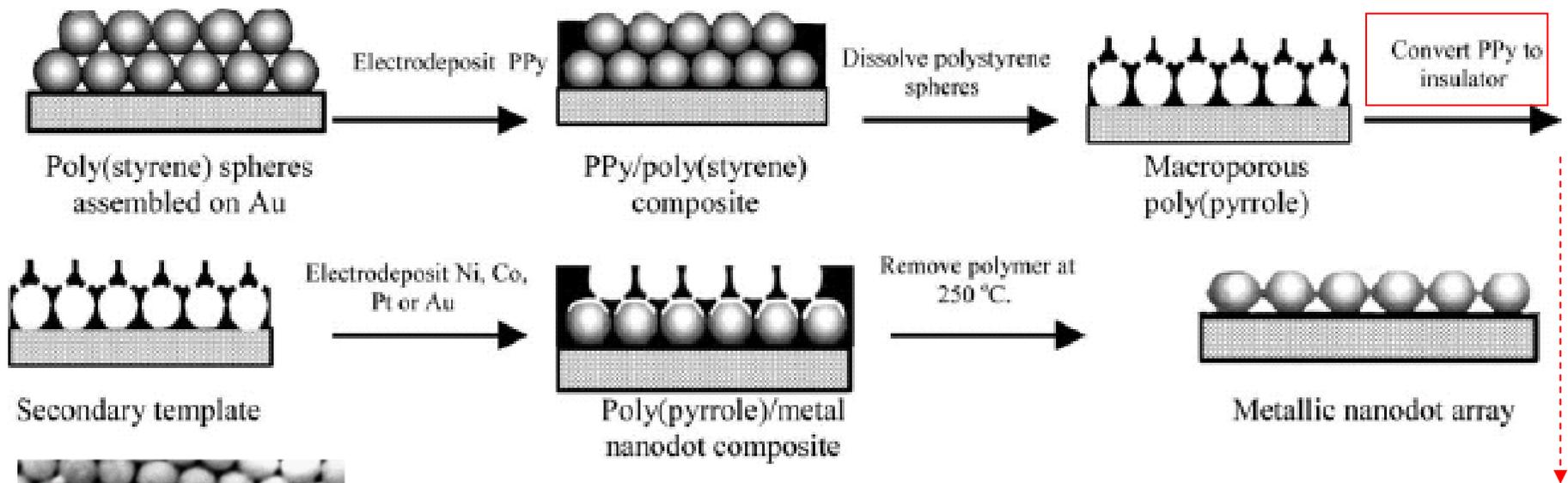


(Ni, Co, Cr, Mn, In ...)

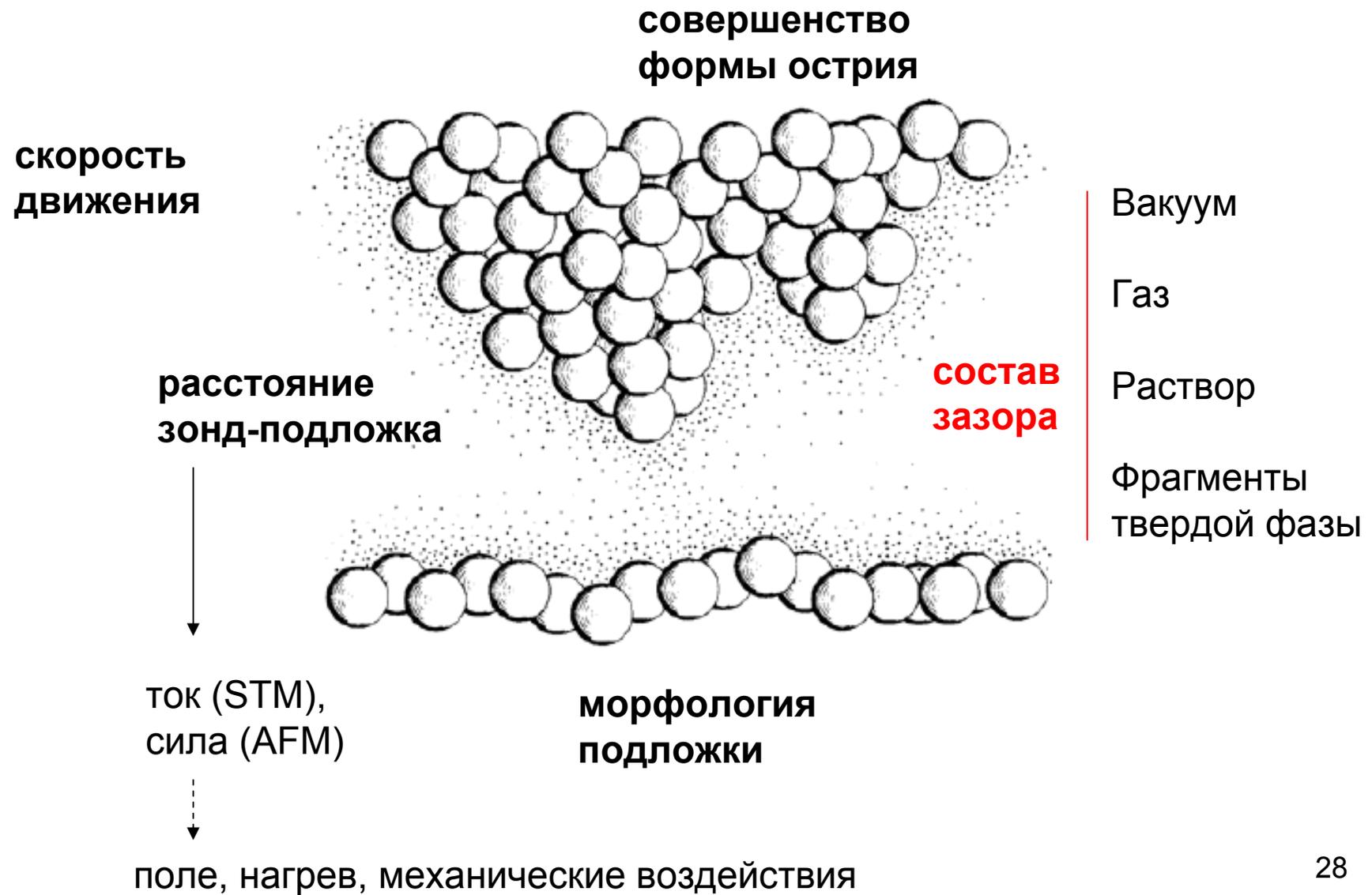


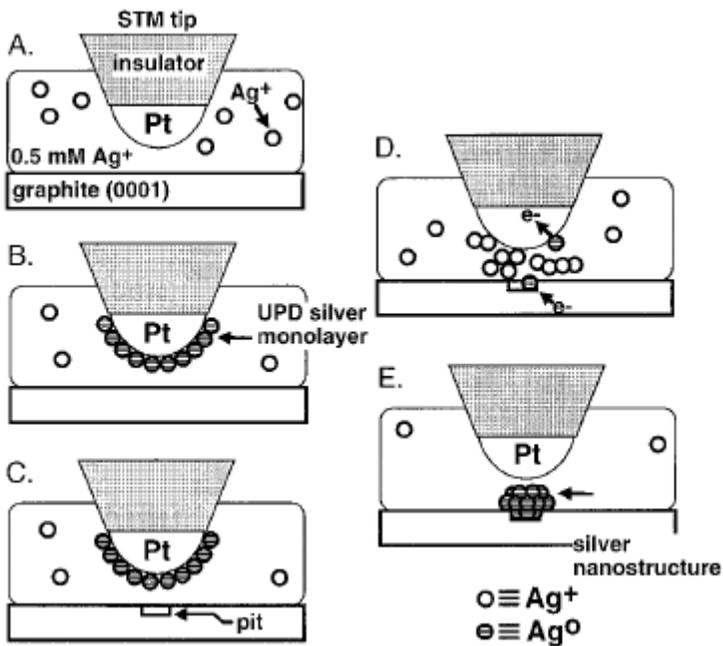
EQCM – Electrochemical
 quartz crystal microbalance

Инвертирование матрицы

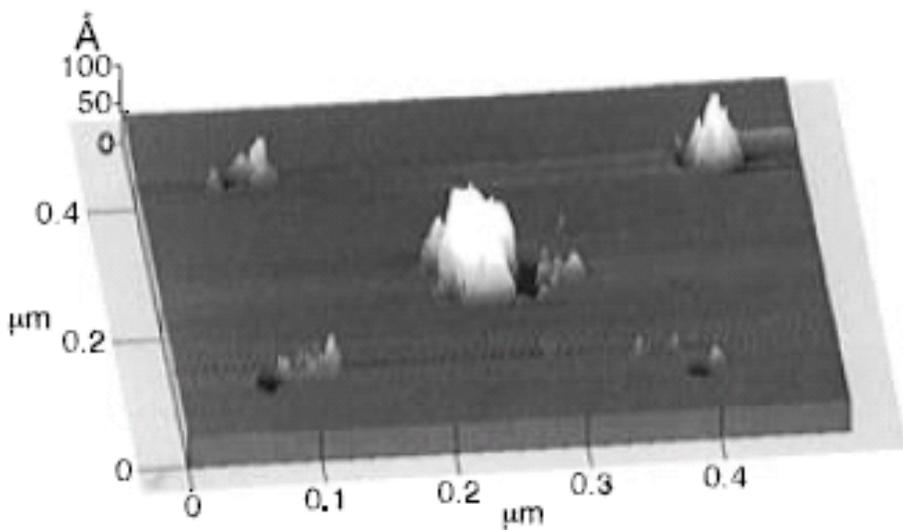


Факторы, определяющие локальность



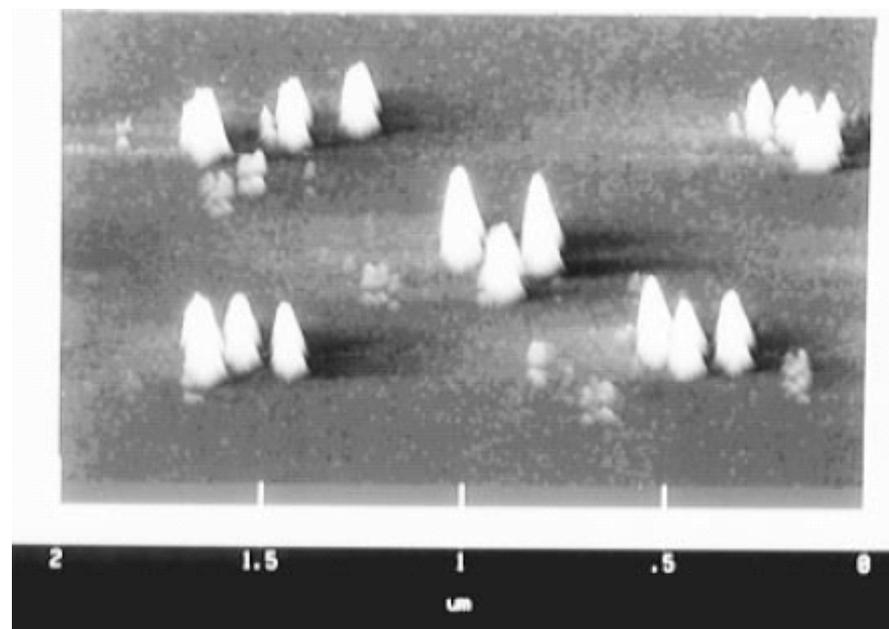


Перенос серебра на графит
 переосаждением в растворе



«Прямолинейное» переосаждение
 (недостаточная локальность)

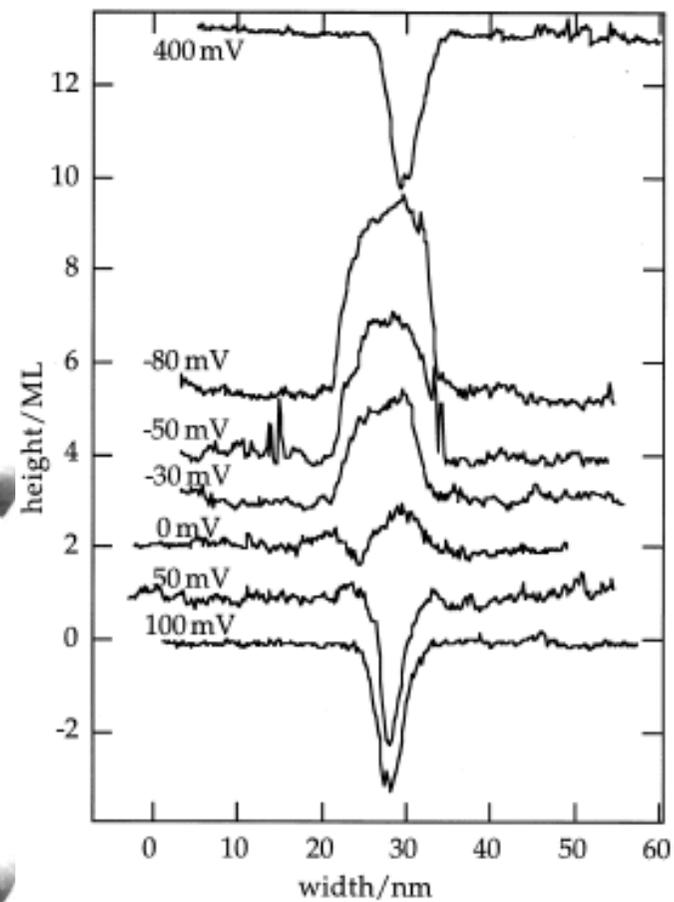
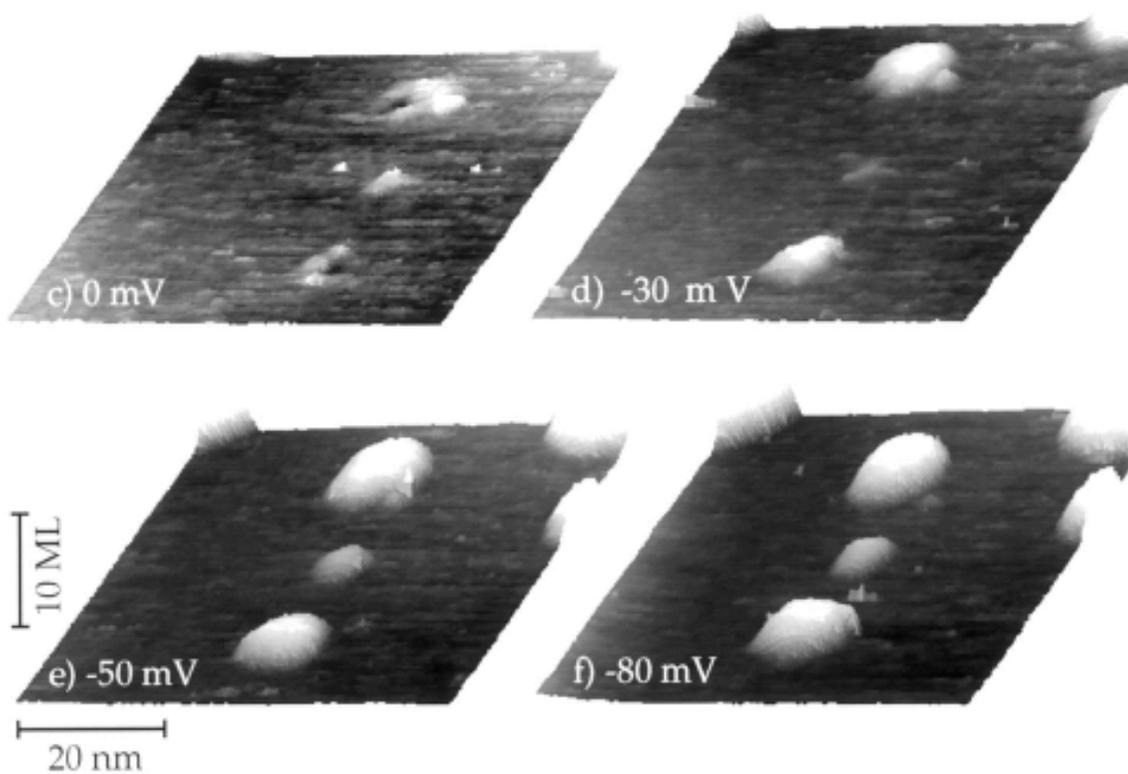
~ 100 x 20 нм



Перенос золота с зонда на кремний
 при импульсах высокого напряжения

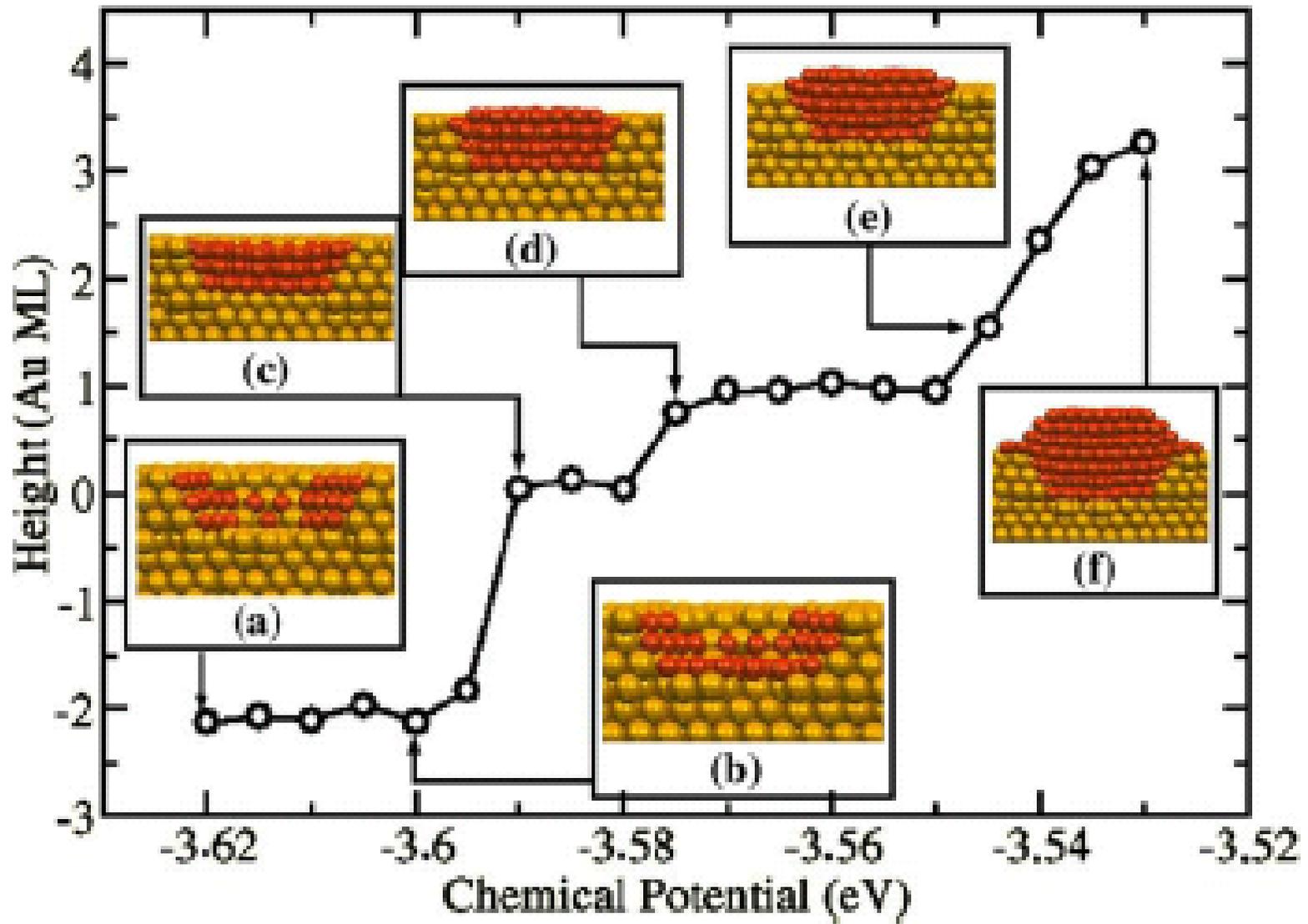
Chem. Rev. 97 (1997) 1195²⁹

Электроосаждение на дефекты, созданные зондом

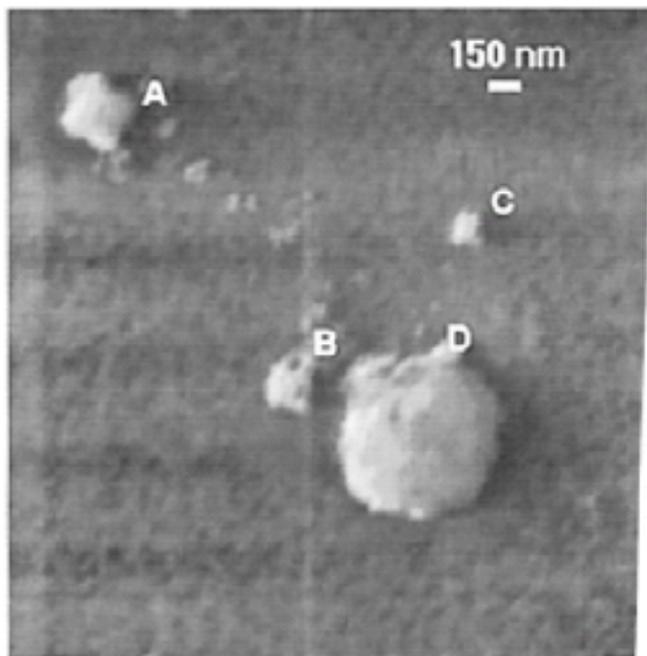


J. Electroanal. Chem.
461 (1999) 102

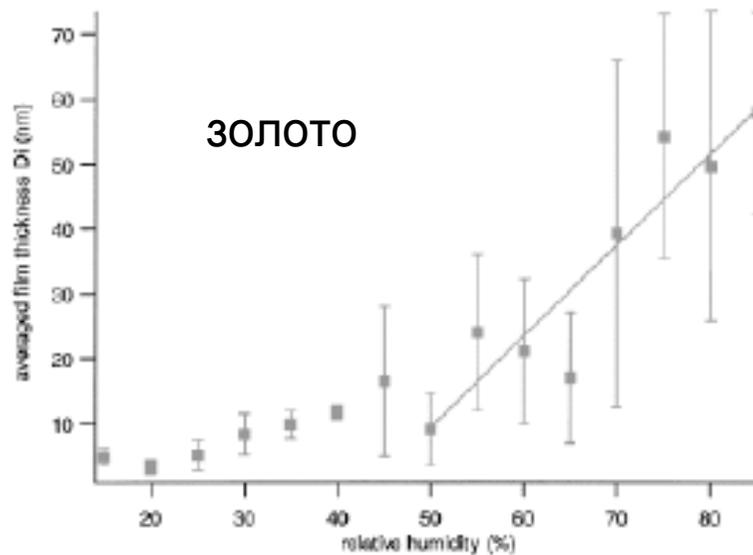
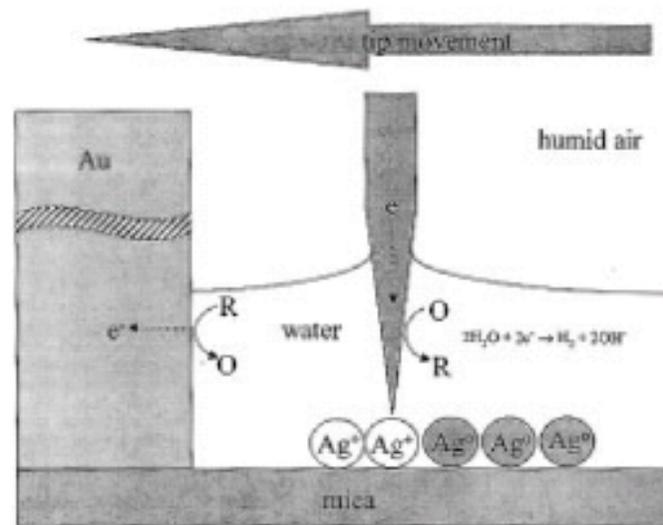
Моделирование роста кластера на дефекте (Monte Carlo)



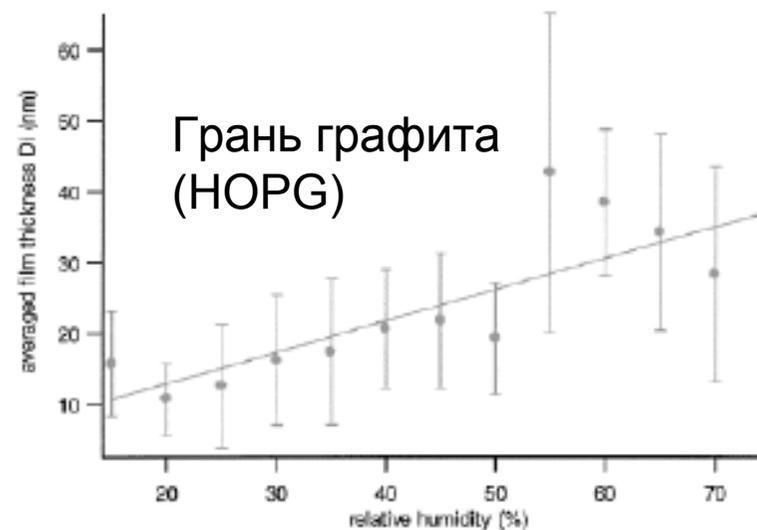
Конфигурация ex situ СТМ (на воздухе, комнатная температура)



a

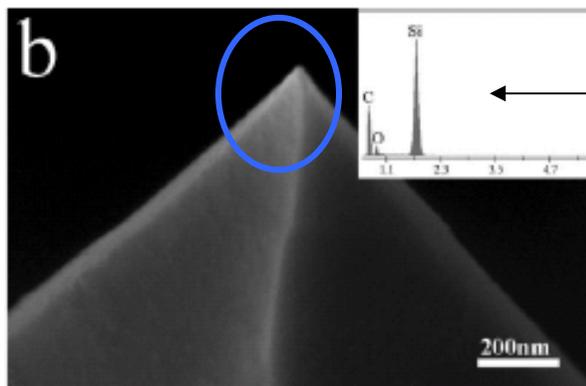
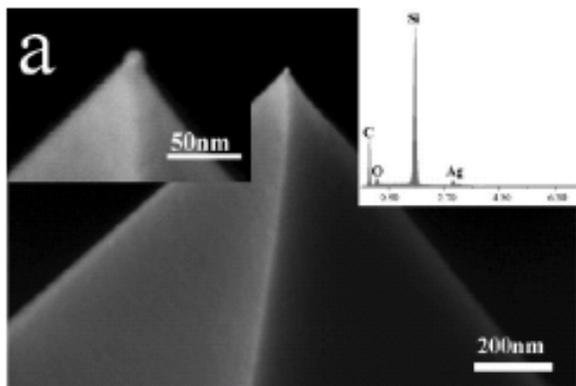


Толщина
слоя
конденсата

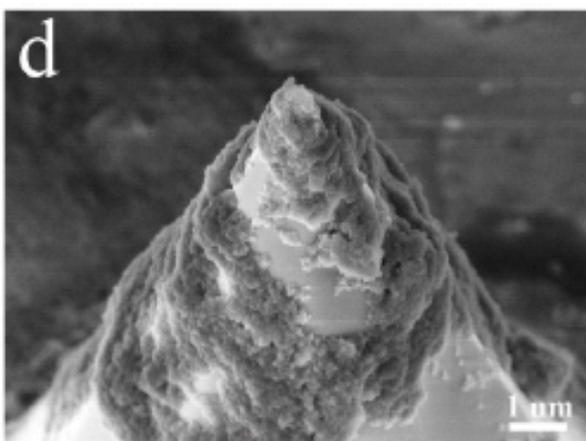
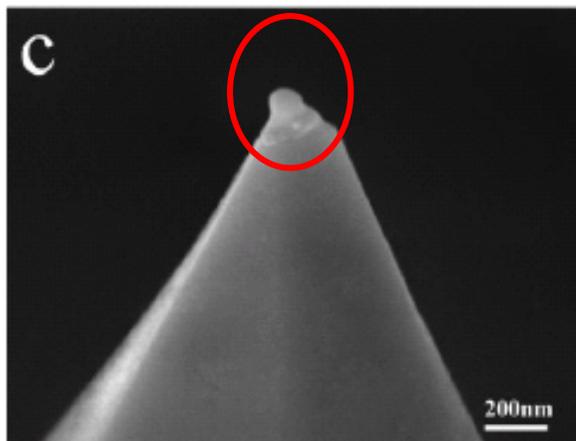


Влажность (%)

Модифицирование зондов. Предварительное связывание реагента.

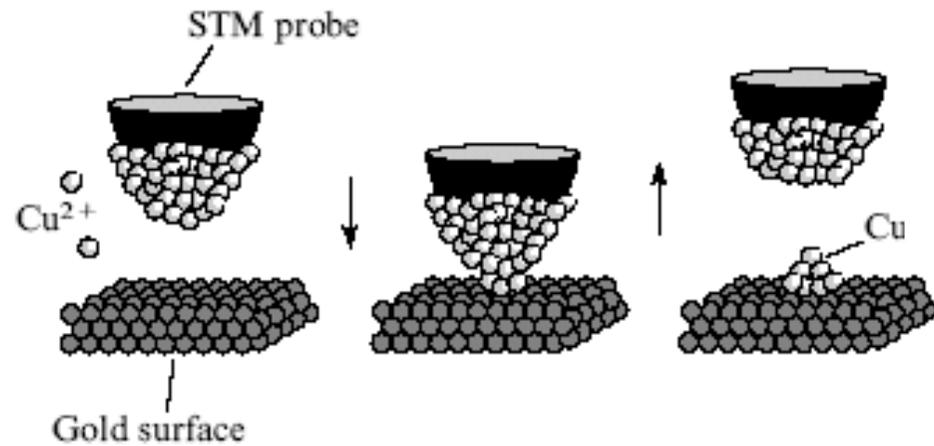


Energy-dispersive X-ray analysis (EDX, или EDXA)

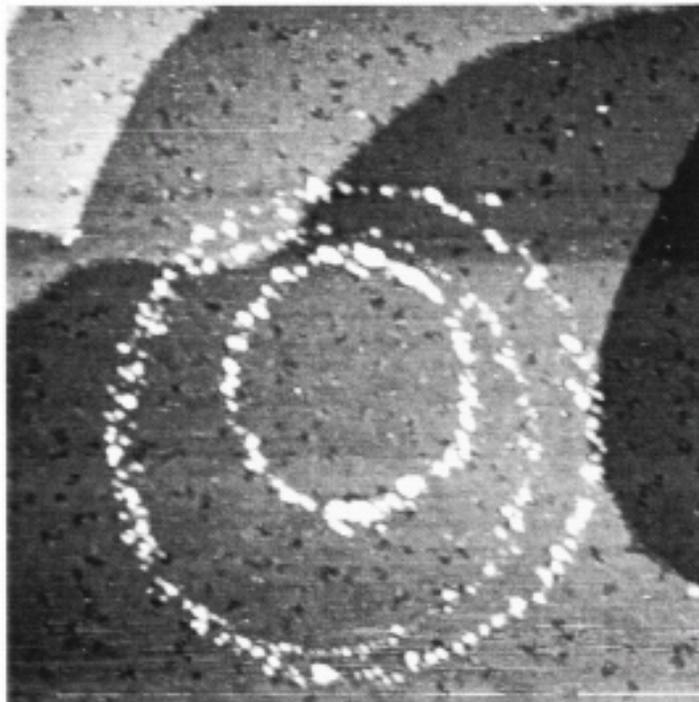


сравнительный эксперимент:
прямое осаждение серебра

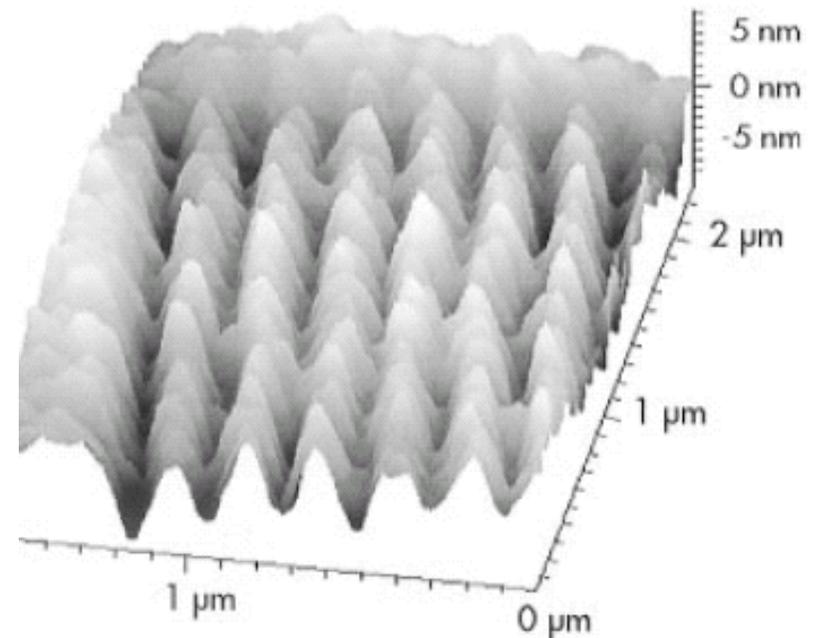
‘Jump-to-contact’ – механический перенос металла с зонда на поверхность при кратковременном контакте



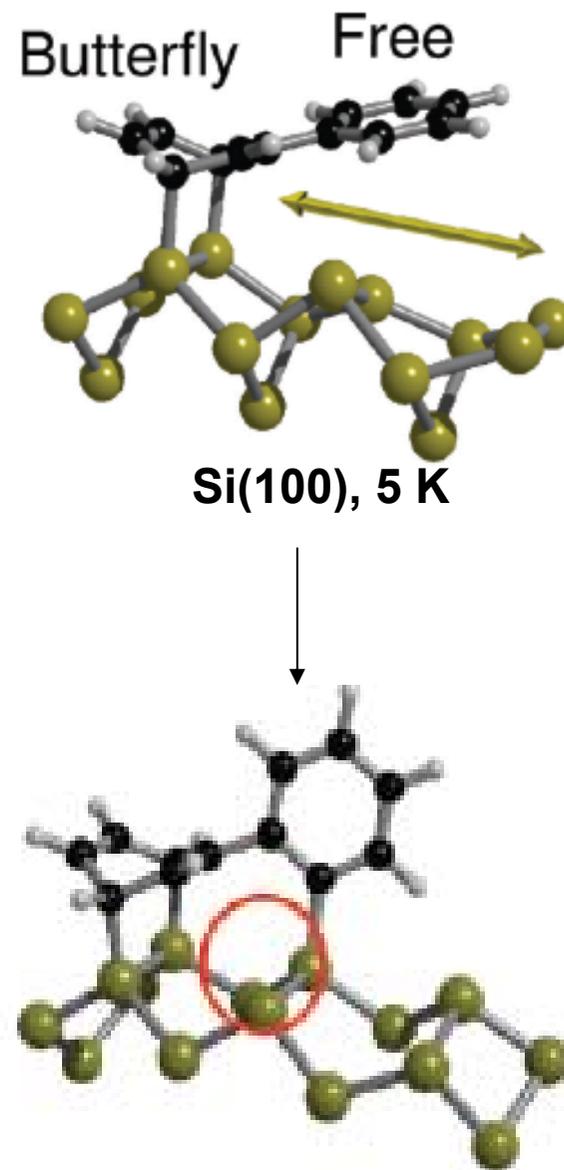
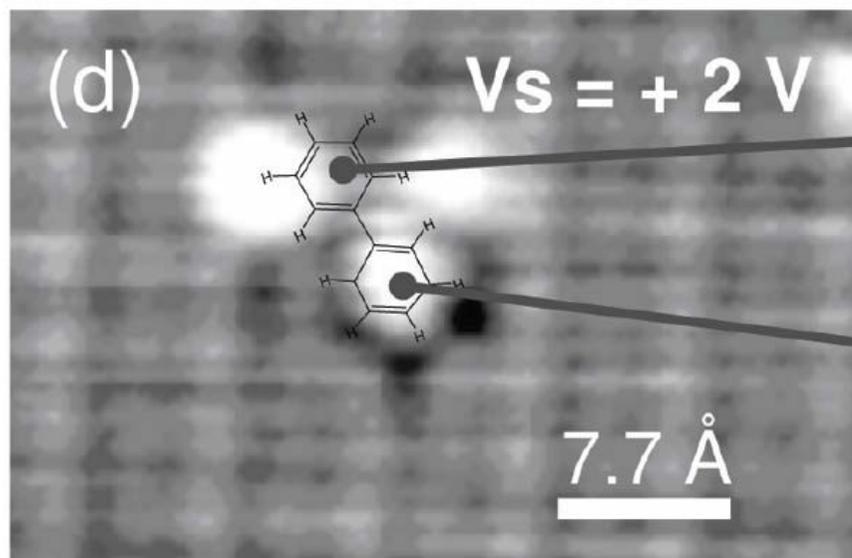
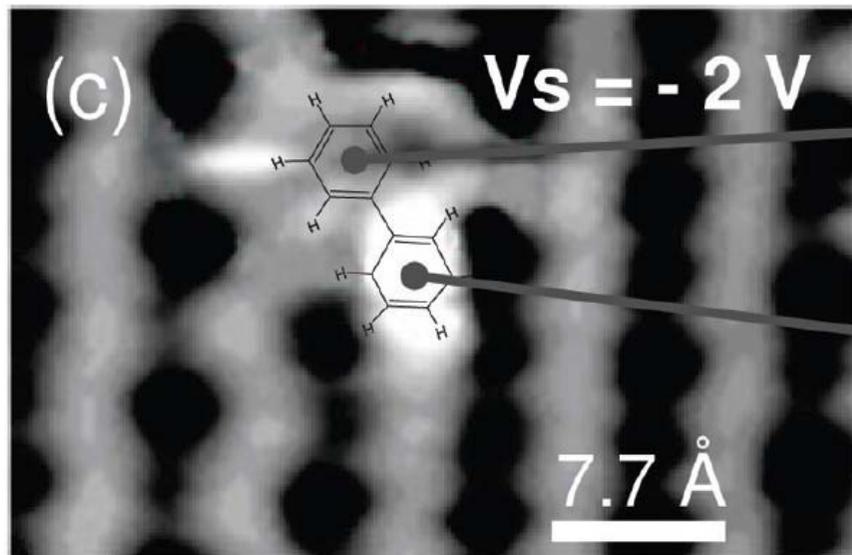
Кластеры меди на Au₃Cu(001)
350 x 350 нм



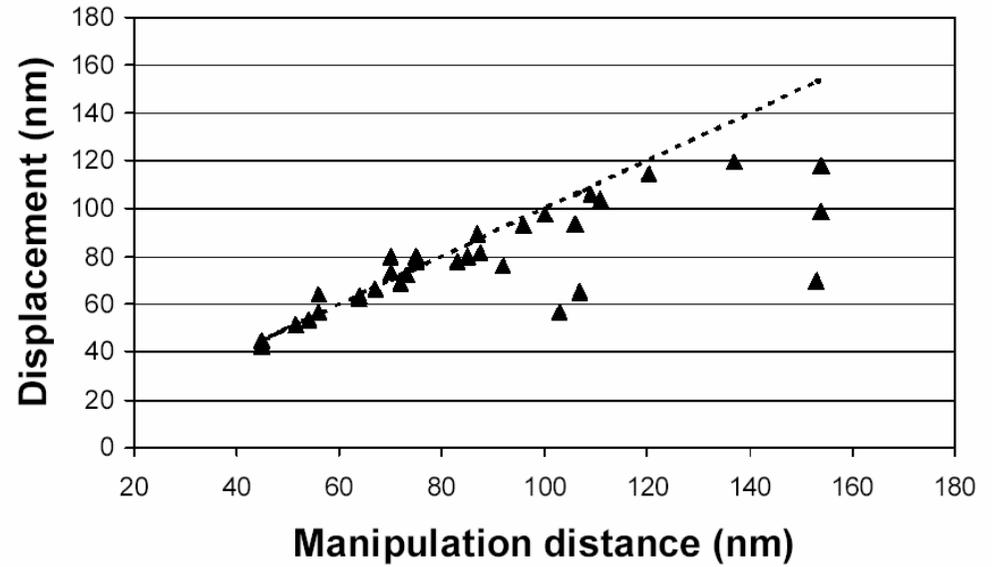
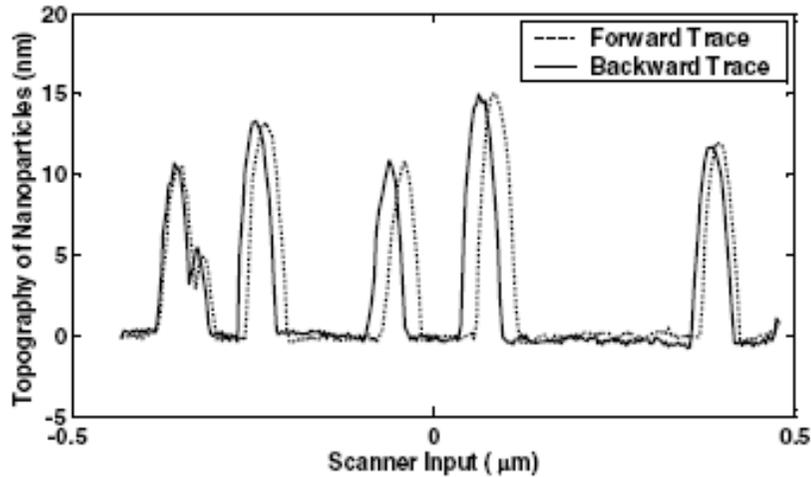
Кластеры меди на золоте



Превращения адсорбированных молекул

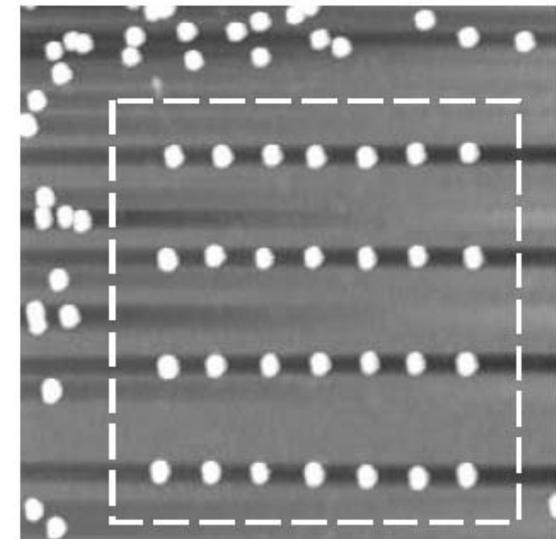
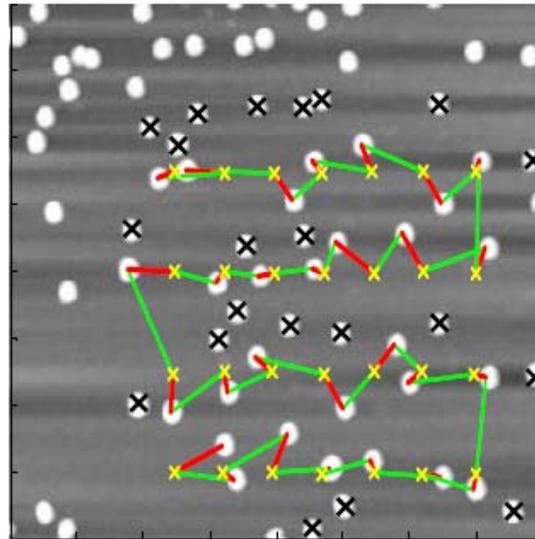
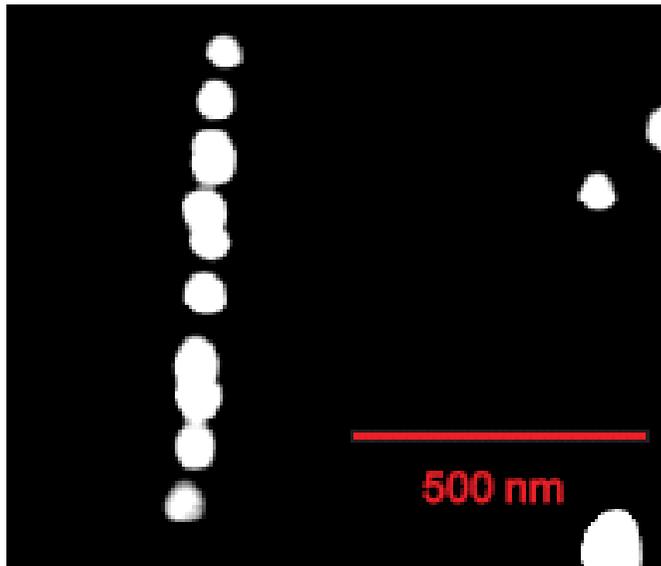


Механическое манипулирование зондом



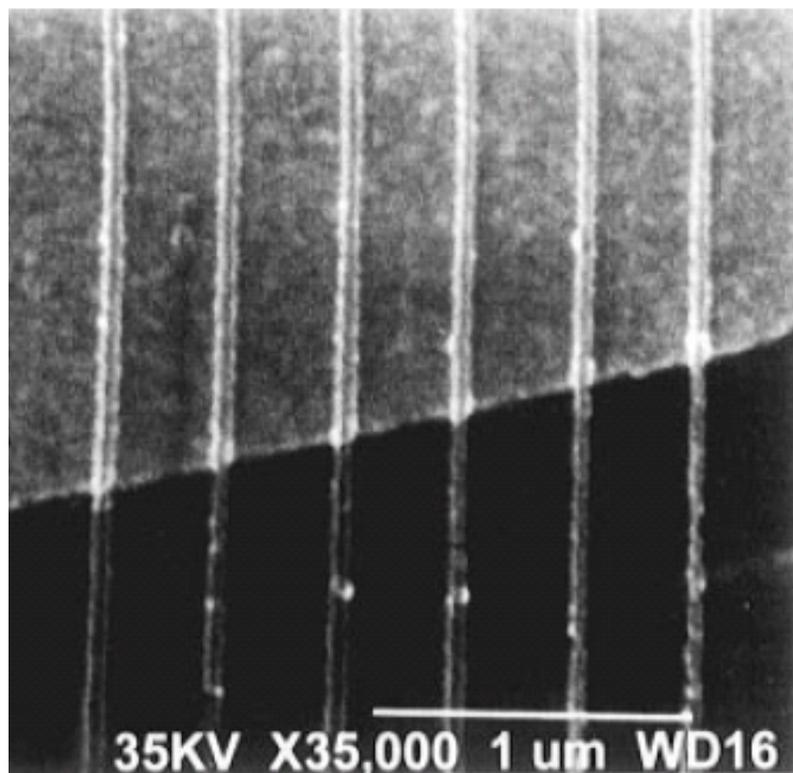
AFM – манипулирование частицами коллоидного золота (конструирование волновода)

Частицы золота (15 нм) на слюде

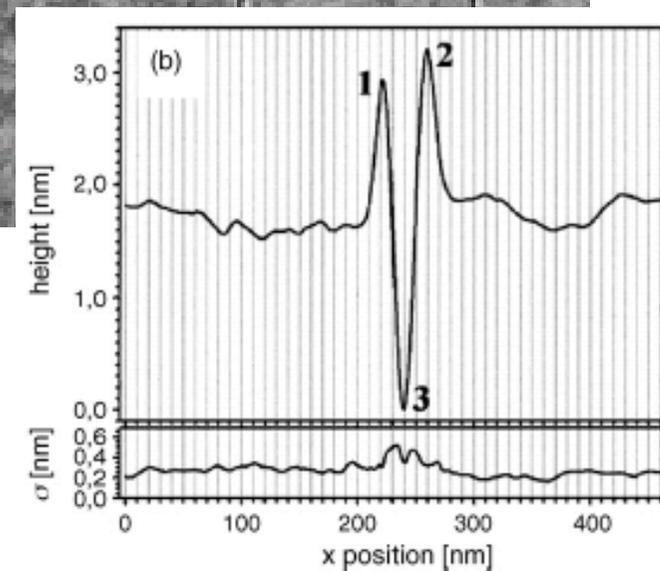
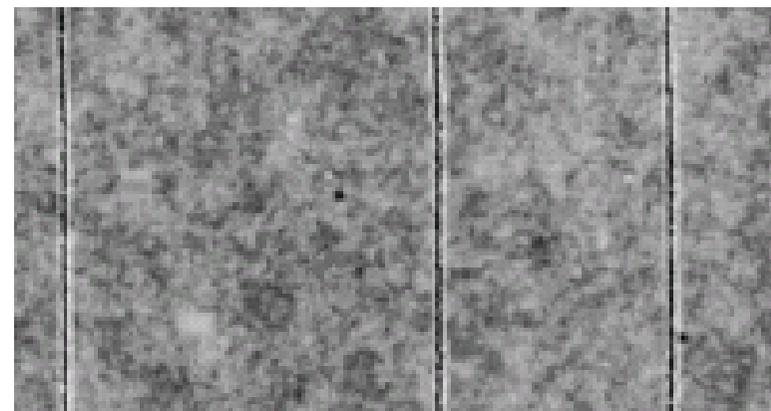


«Ранняя» зондовая литография: условно управляемые режимы (локальный нагрев)

~ 40 нм



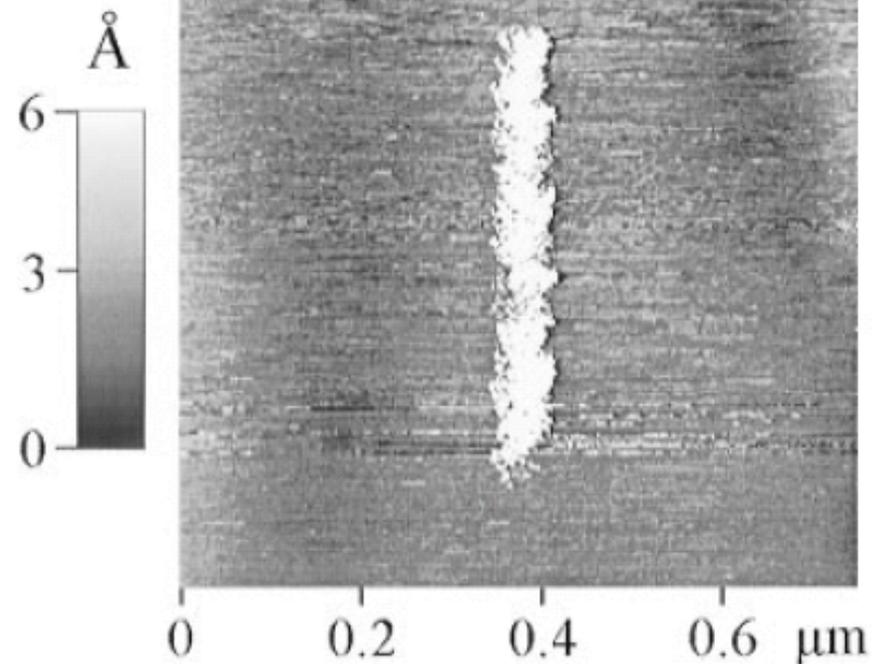
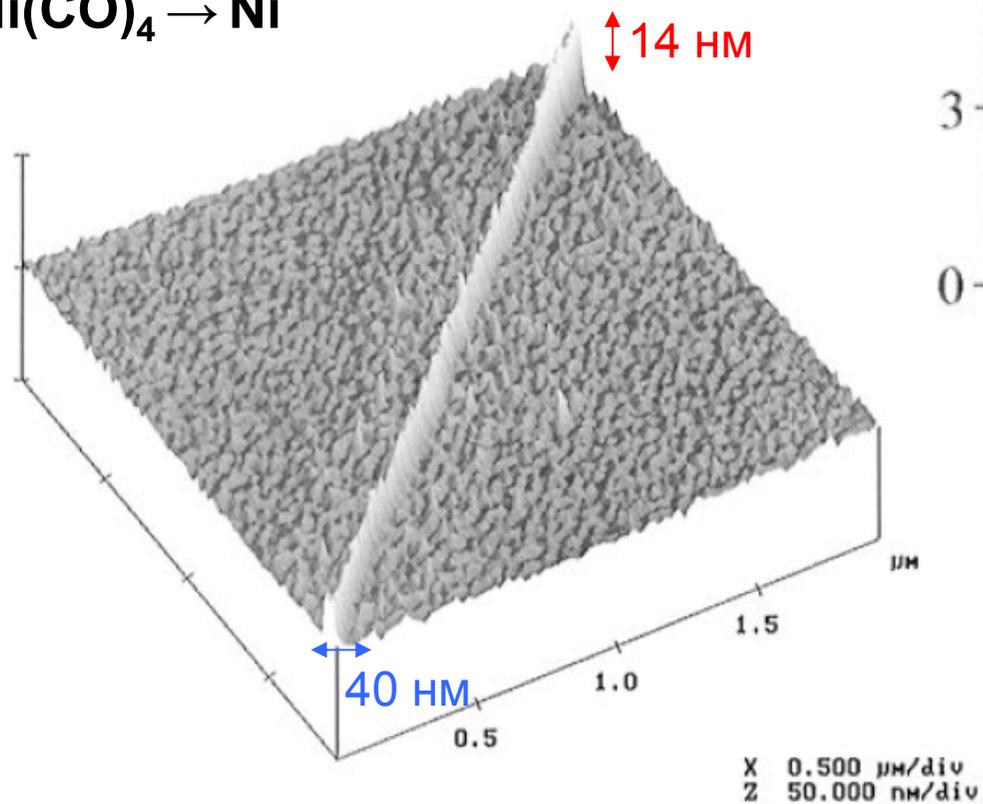
Механическая AFM-обработка полимерного резиста



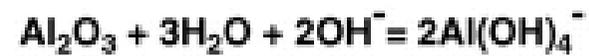
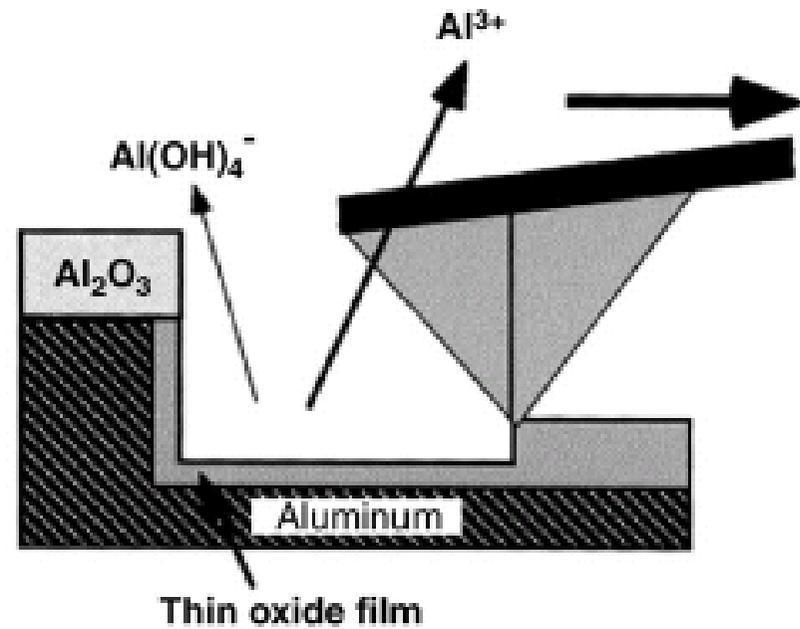
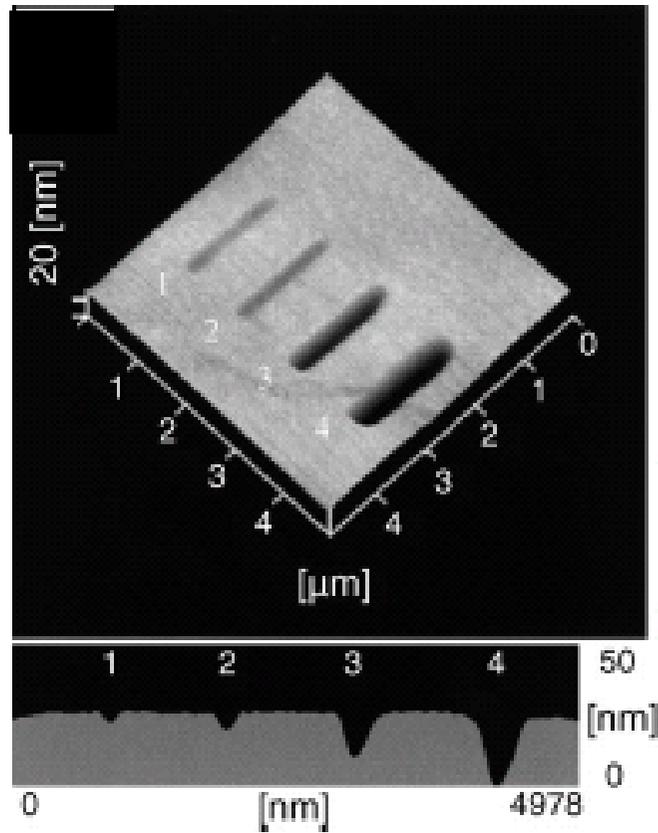
Mater. Sci. Eng. R54 (2006) 1

Литография в конфигурации зондовых микроскопов,
осаждение из газовой фазы

и из раствора



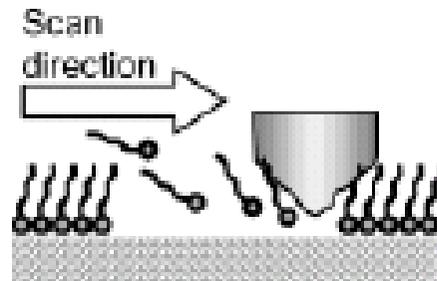
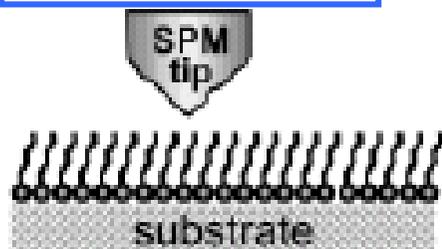
Окисление и травление в зондовых литографических режимах



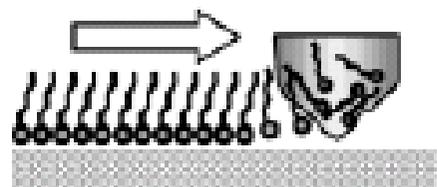
Ограниченные возможности получения нужной формы при глубоком травлении

Mater. Sci. Eng. R54 (2006) 1

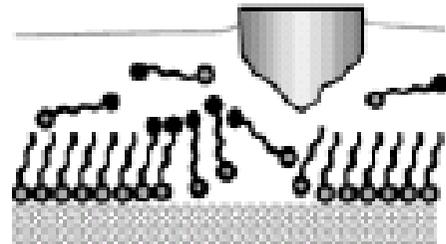
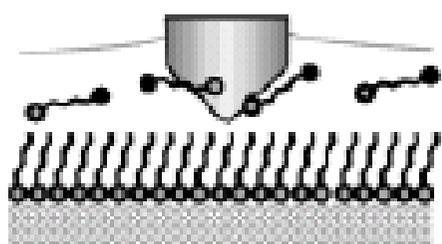
A. Elimination



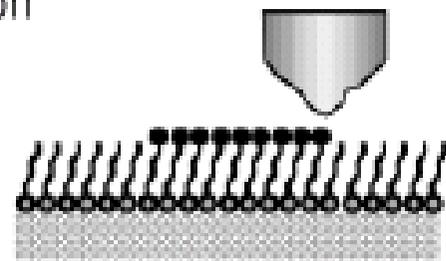
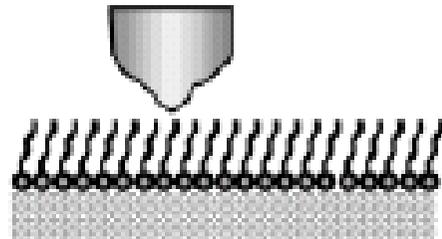
B. Addition



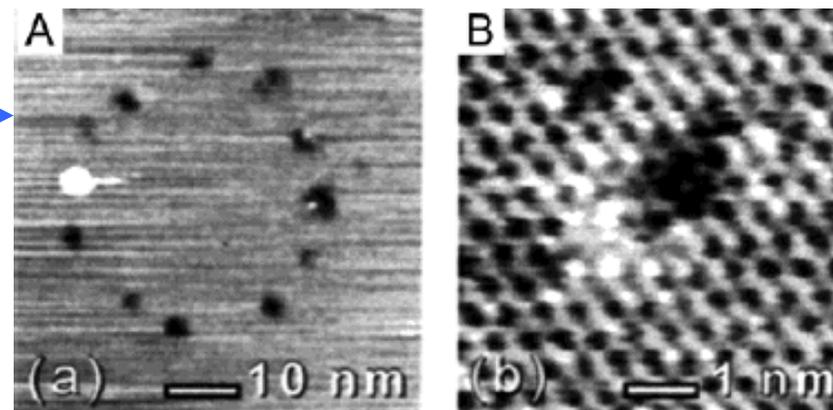
C. Substitution via *in-situ* addition



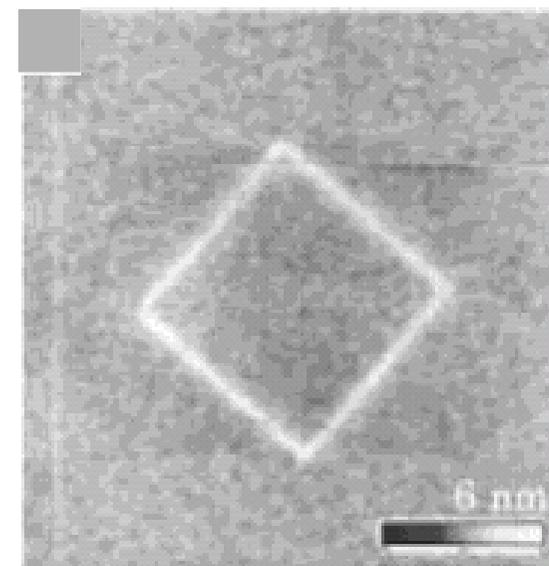
D. Substitution via terminus modification



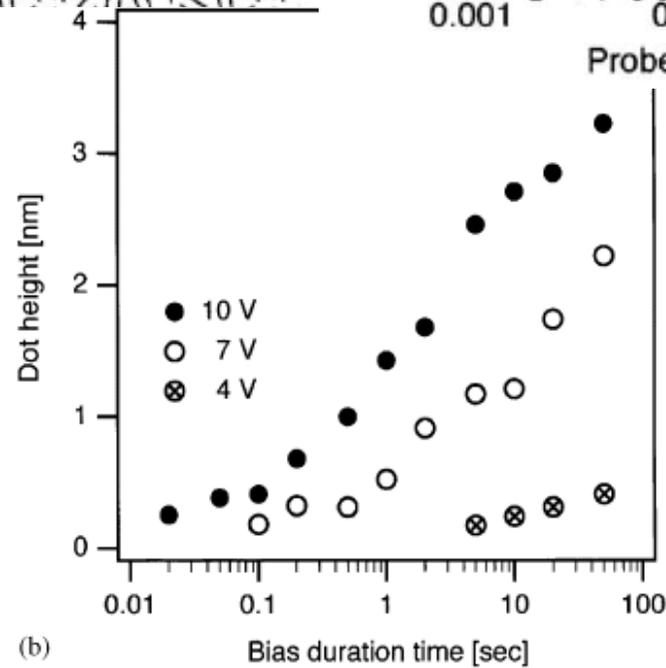
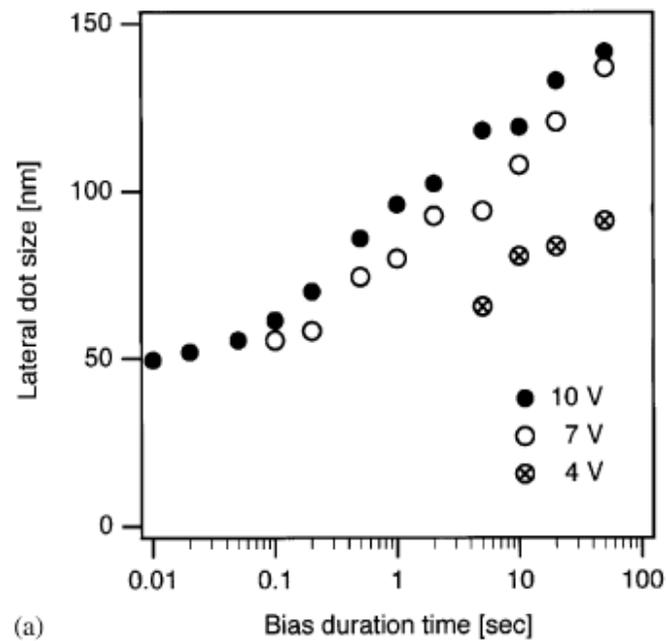
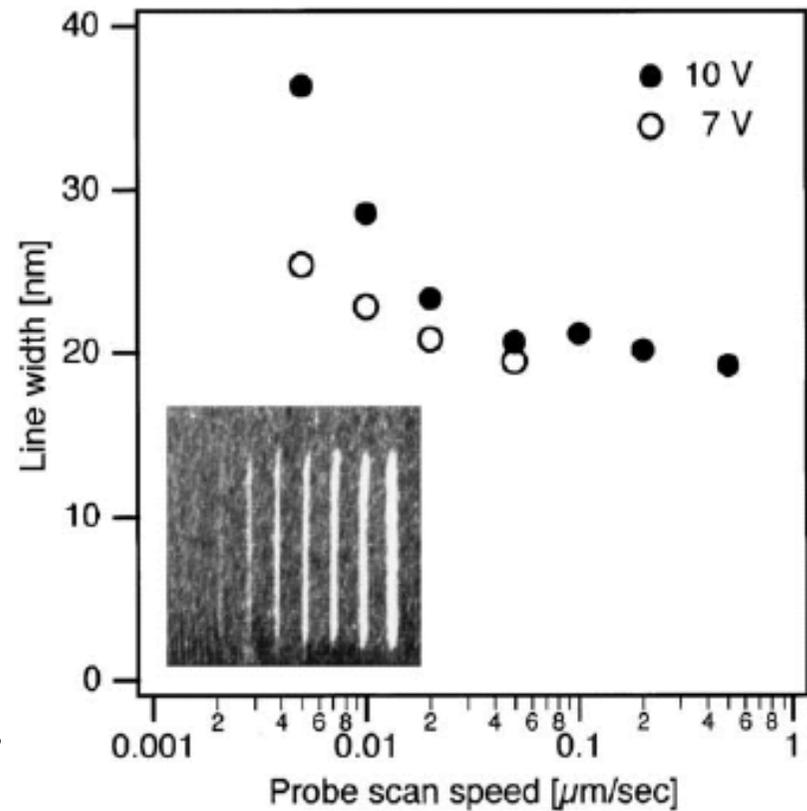
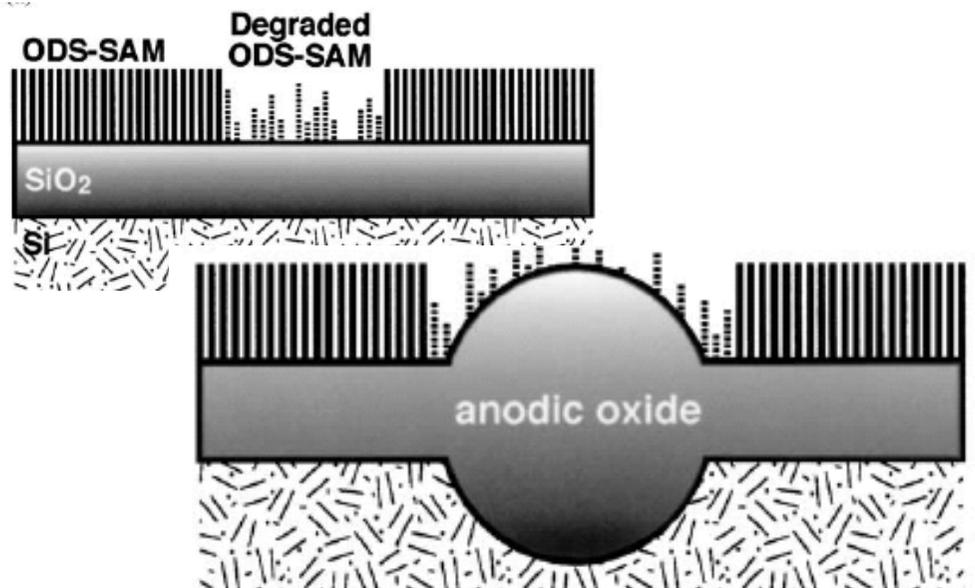
Литография в конфигурации зондовых микроскопов – тиолы или силаны вместо резиста



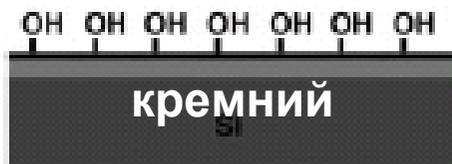
СТМ в вакууме, импульсами – разрешение около 1 нм



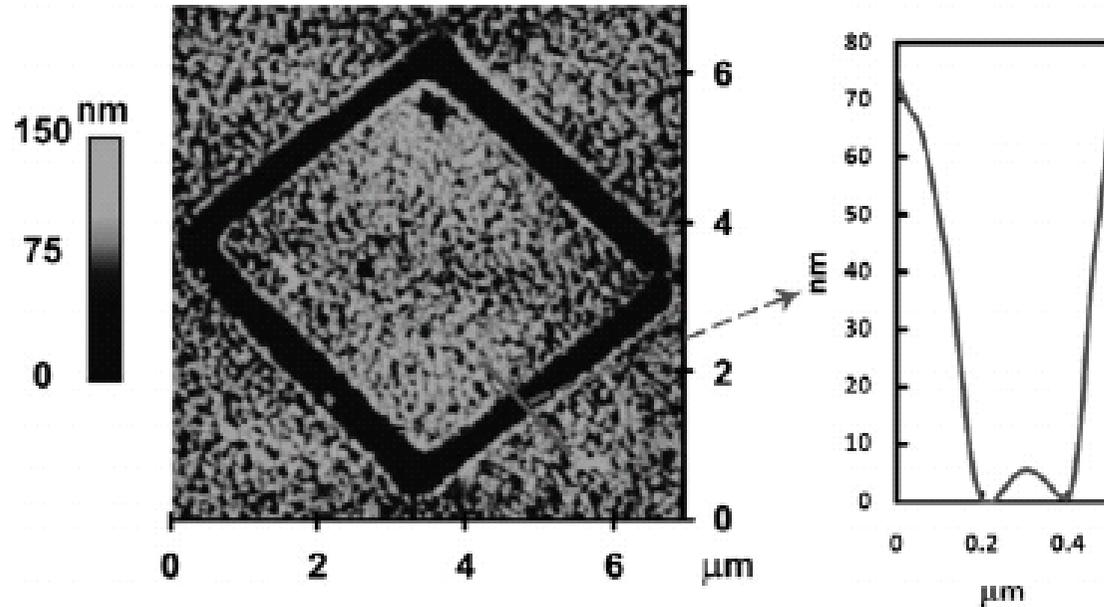
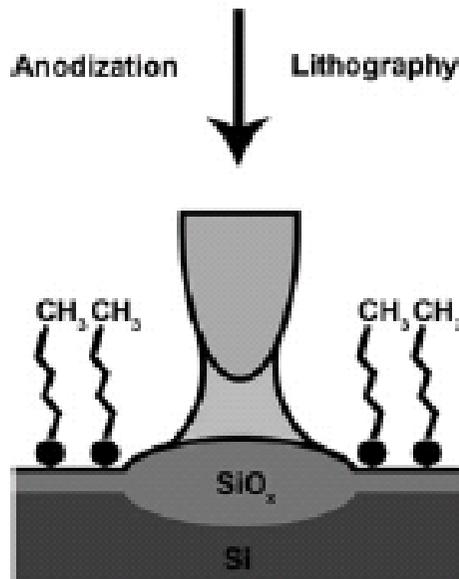
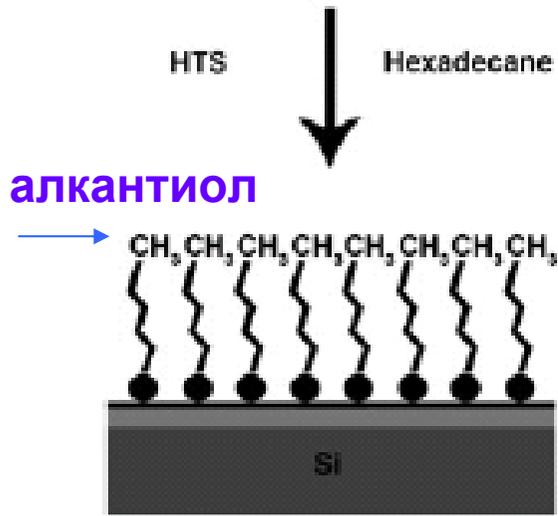
Управляющие параметры: время и напряжение



Ultramicroscopy
91 (2002) 221

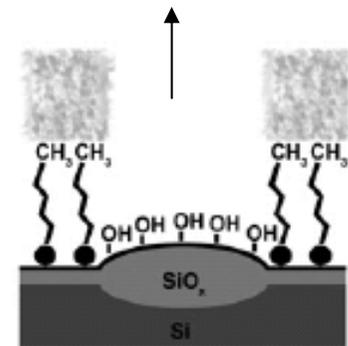


Литография на основе локальной гидрофилизации (AFM-анодирование во влажном воздухе)

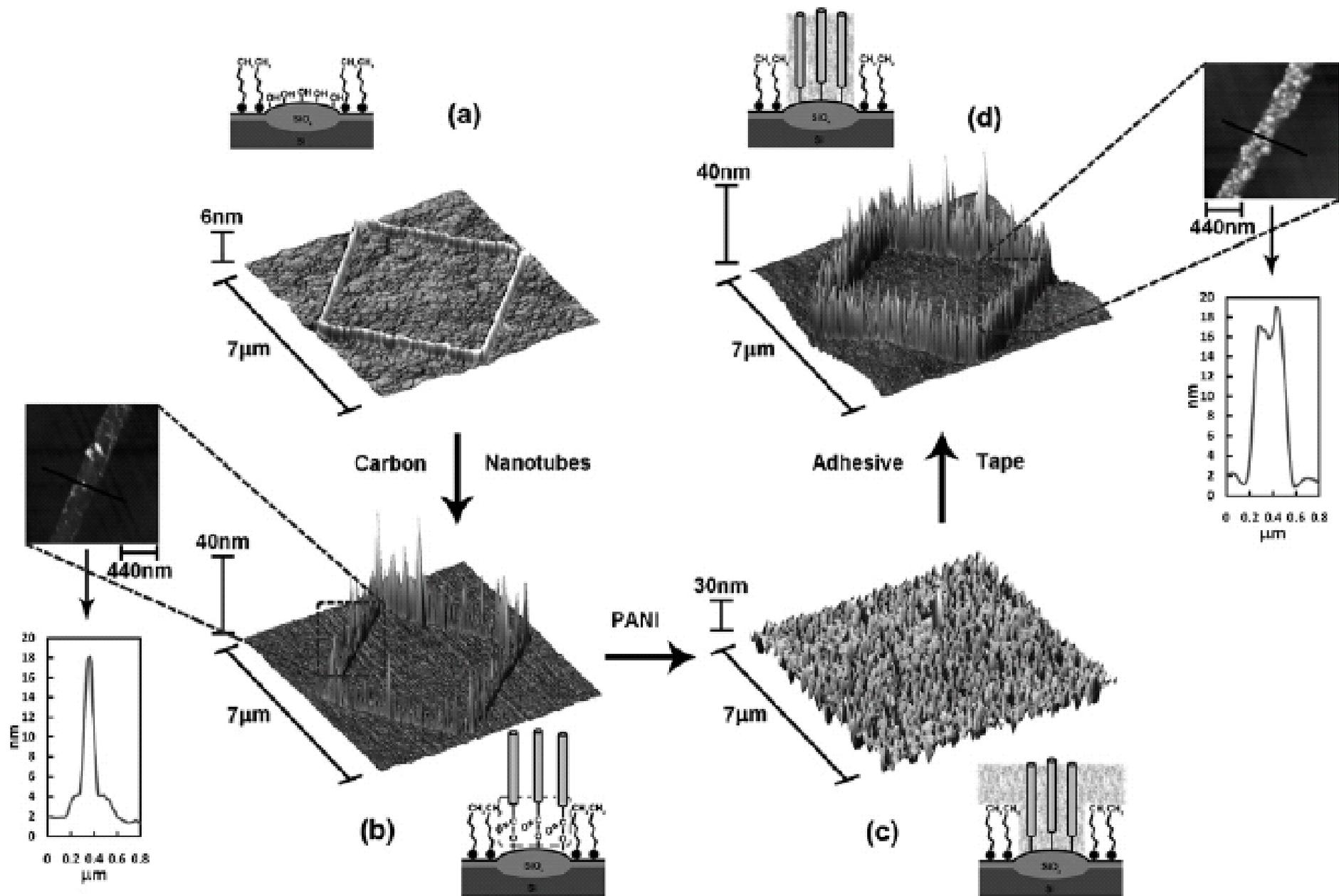


Осажденный на гидрофобные участки полианилин

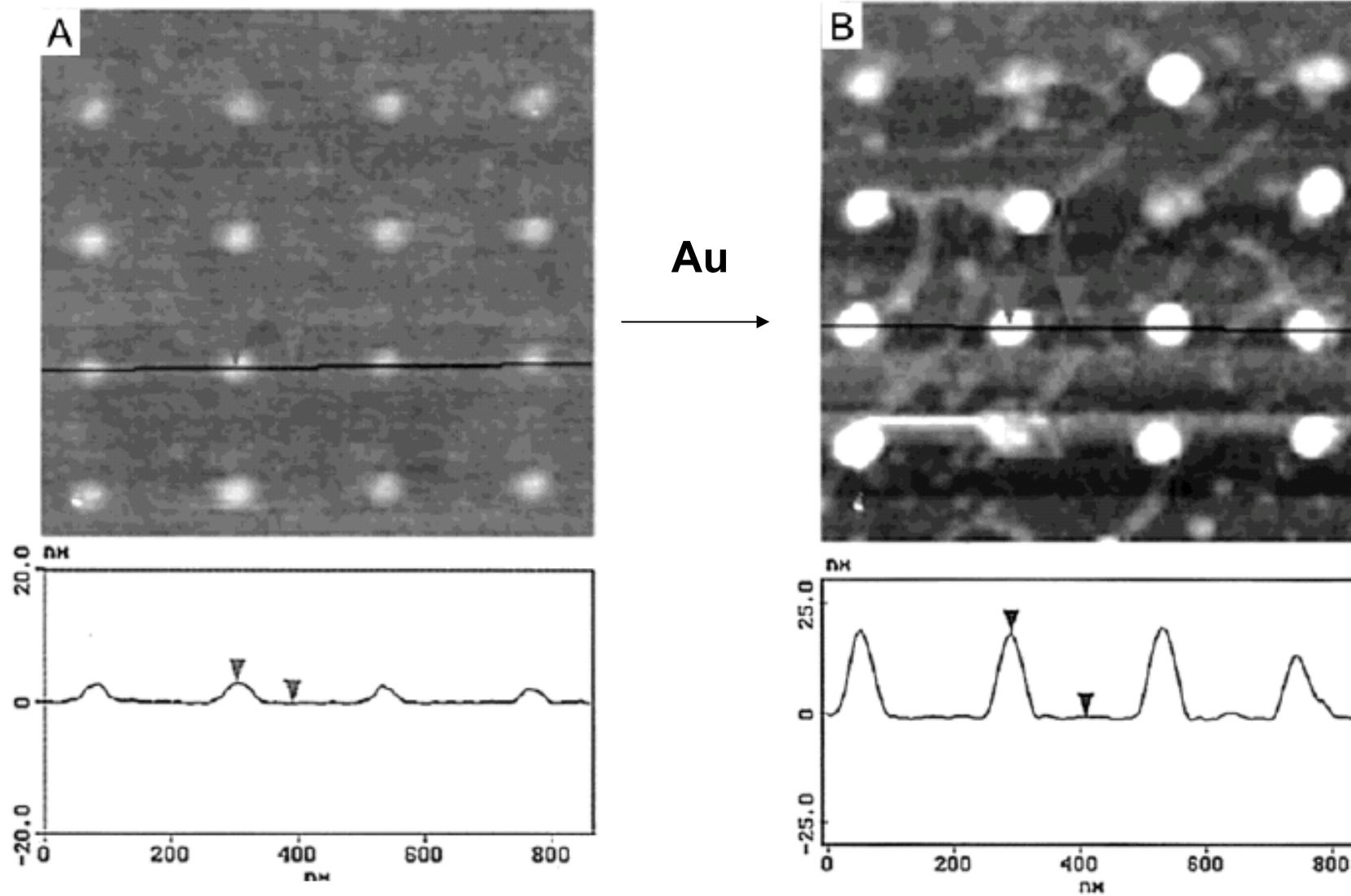
~ 1 μm/c



Иммобилизация углеродных нанотрубок на гидрофильных участках



Иммобилизация коллоидного золота на AFM-окисленных участках



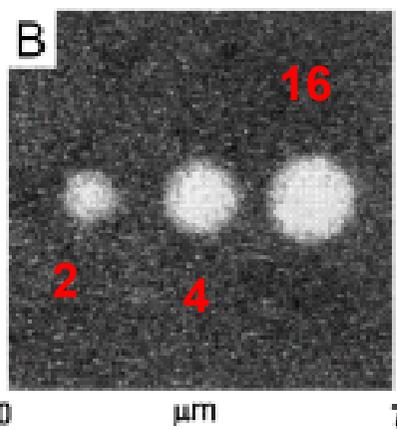
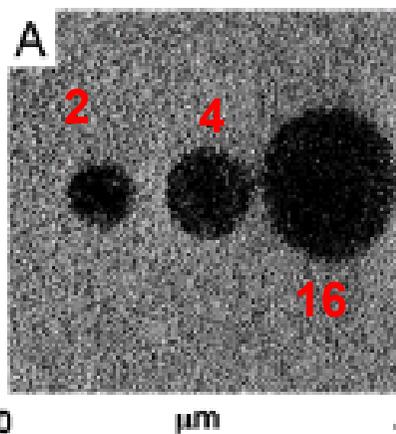
«Dip-pen» (DPN) литографические техники

Типичные «чернила»:

octadecanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$)

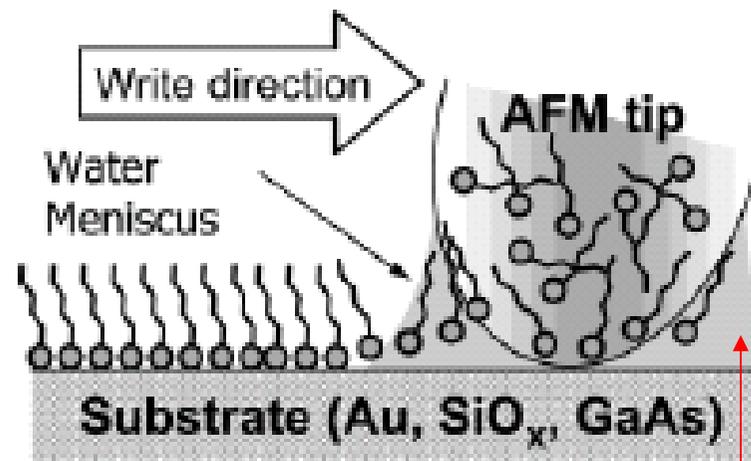
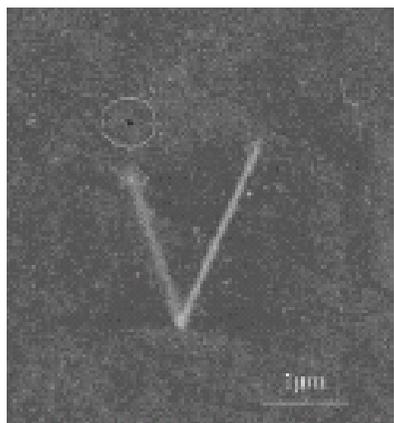
mercaptohexadecanoic acid,

МНА ($\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$)

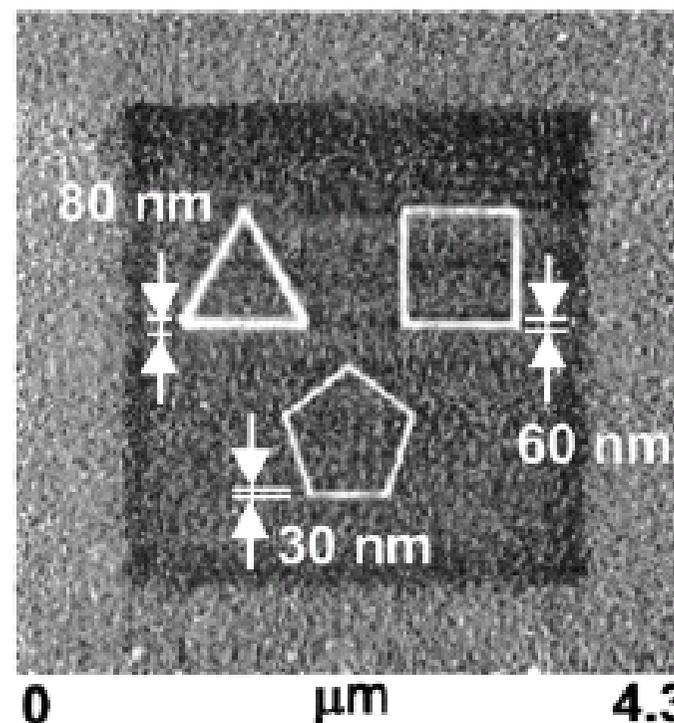


Распространение по поверхности золота
(**время** 2, 4 и 16 мин)

10 - 100 нм/с



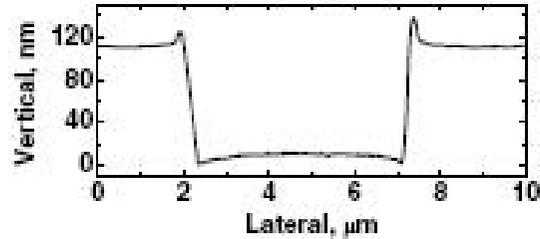
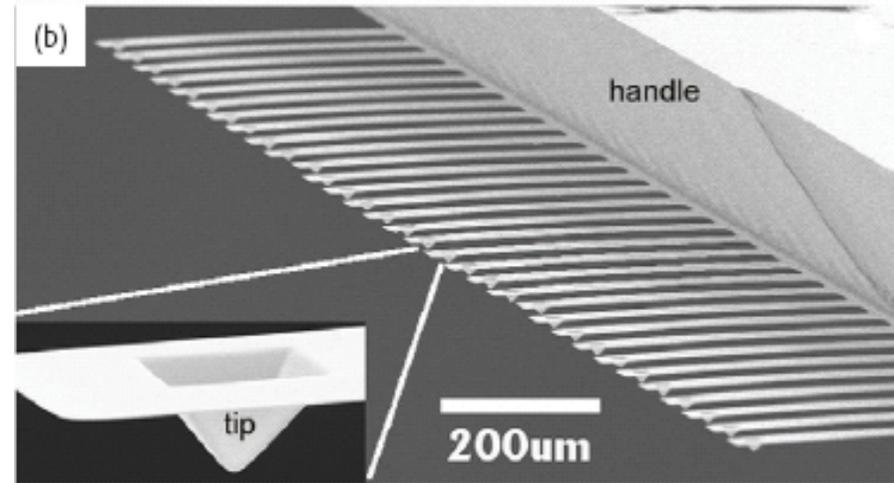
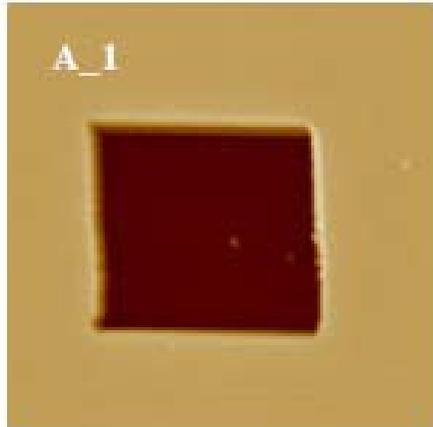
Вода – для ускорения переноса



Chem. Rev. 103 (2003) 4367

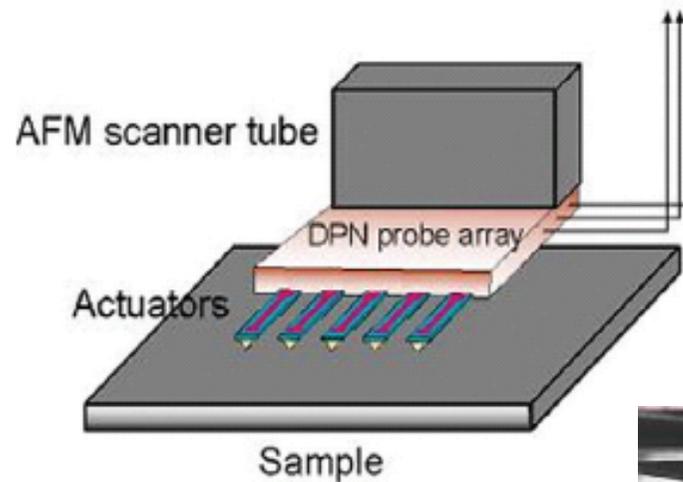
AFM-литография с нагреваемым зондом (модифицирование полимеров)

Наборы зондов

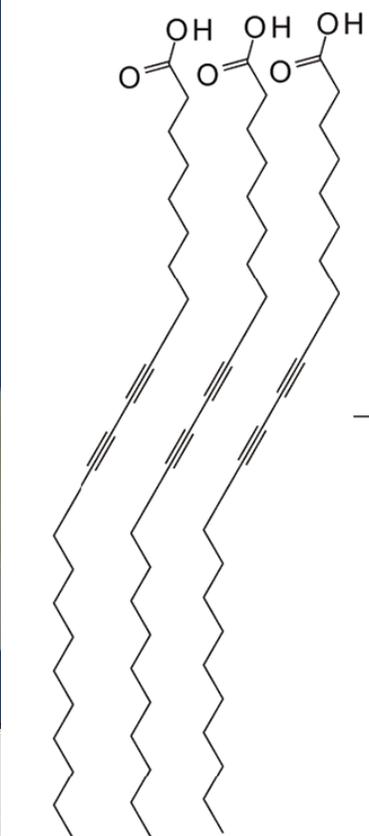
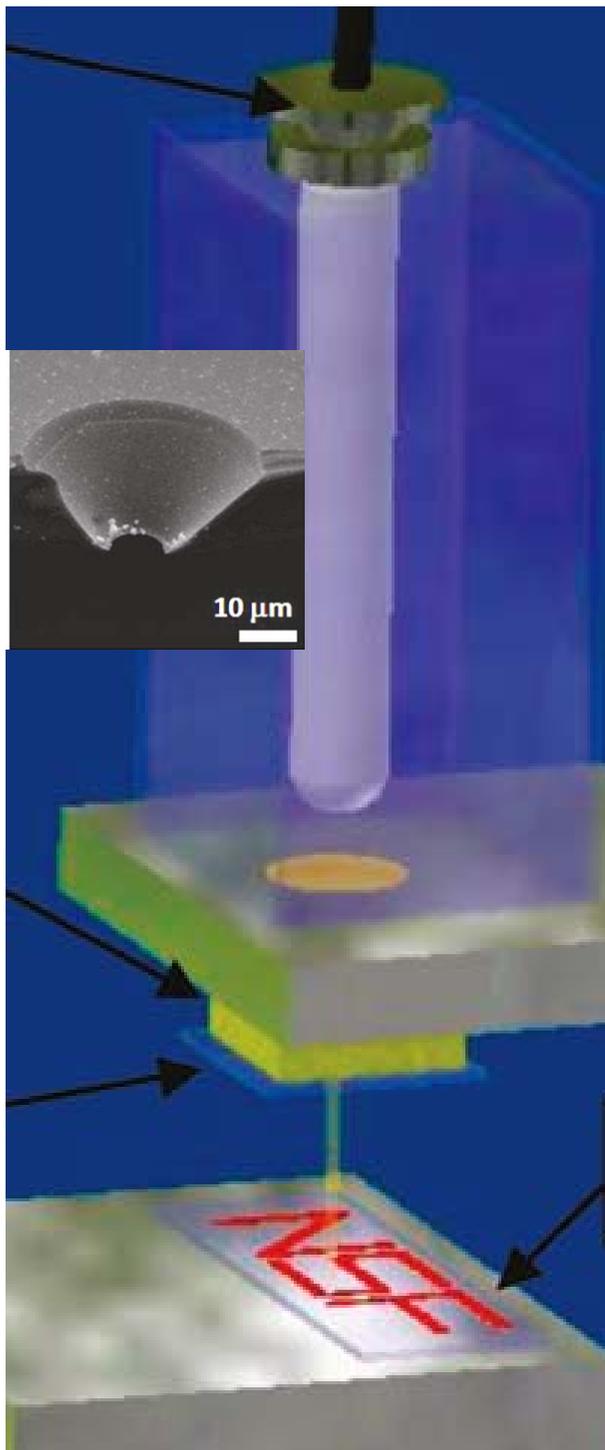


полиметилметакрилат

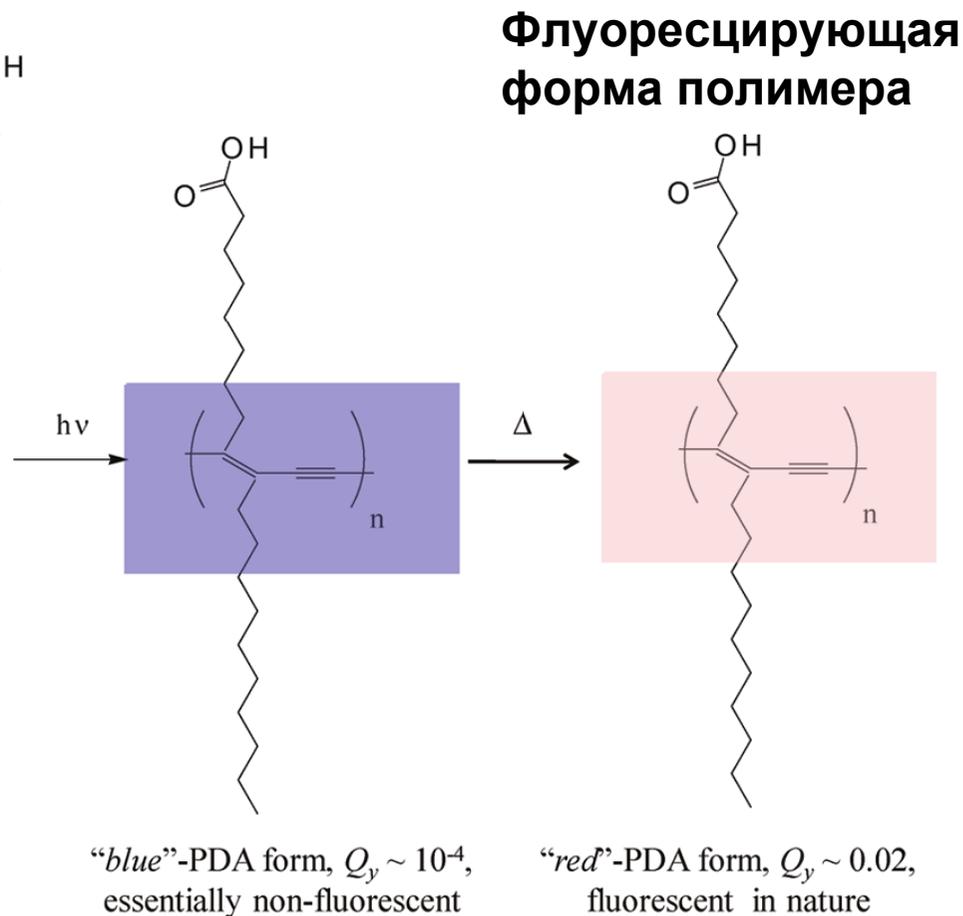
~ 5 $\mu\text{m}/\text{c}$

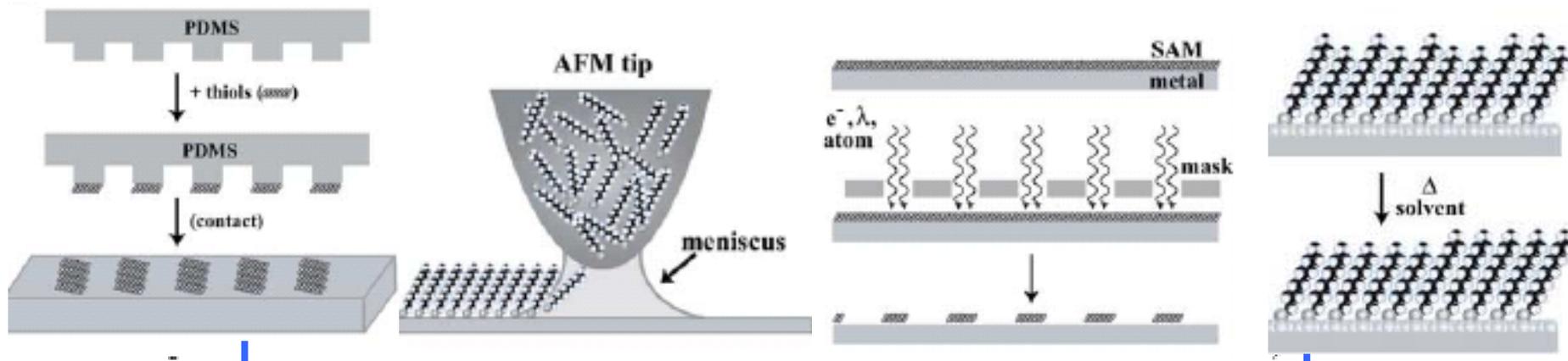


Локальные технологии микронного диапазона, основанные на фотоиндуцированной полимеризации



Self-assembled diacetylene monomers





Technique	Approximate resolution (nm)	Area	Comments
(A) Microcontact printing (μ CP)	30	$> \text{cm}^2$	Fast, parallel
(B) Dip-pen nanolithography (DPN)	10	$< \text{mm}^2$	Slow, serial
(C) Energetic beams (e^- , ions, photons)	100	$> \text{cm}^2$	Fast, parallel
(D) Solvent/heat reorganization	100–500	$> \text{cm}^2$	IC
(E) Differing functionality	10–50	$> \mu\text{m}^2$	NC
(F) Electrochemical desorption	10–50	$> \mu\text{m}^2$	IC
(G) STM-assisted desorption	> 1	$\text{nm}^2 - \mu\text{m}^2$	Slow, serial
(H) AFM-assisted nanografting	> 1	$\text{nm}^2 - \mu\text{m}^2$	Slow, serial

