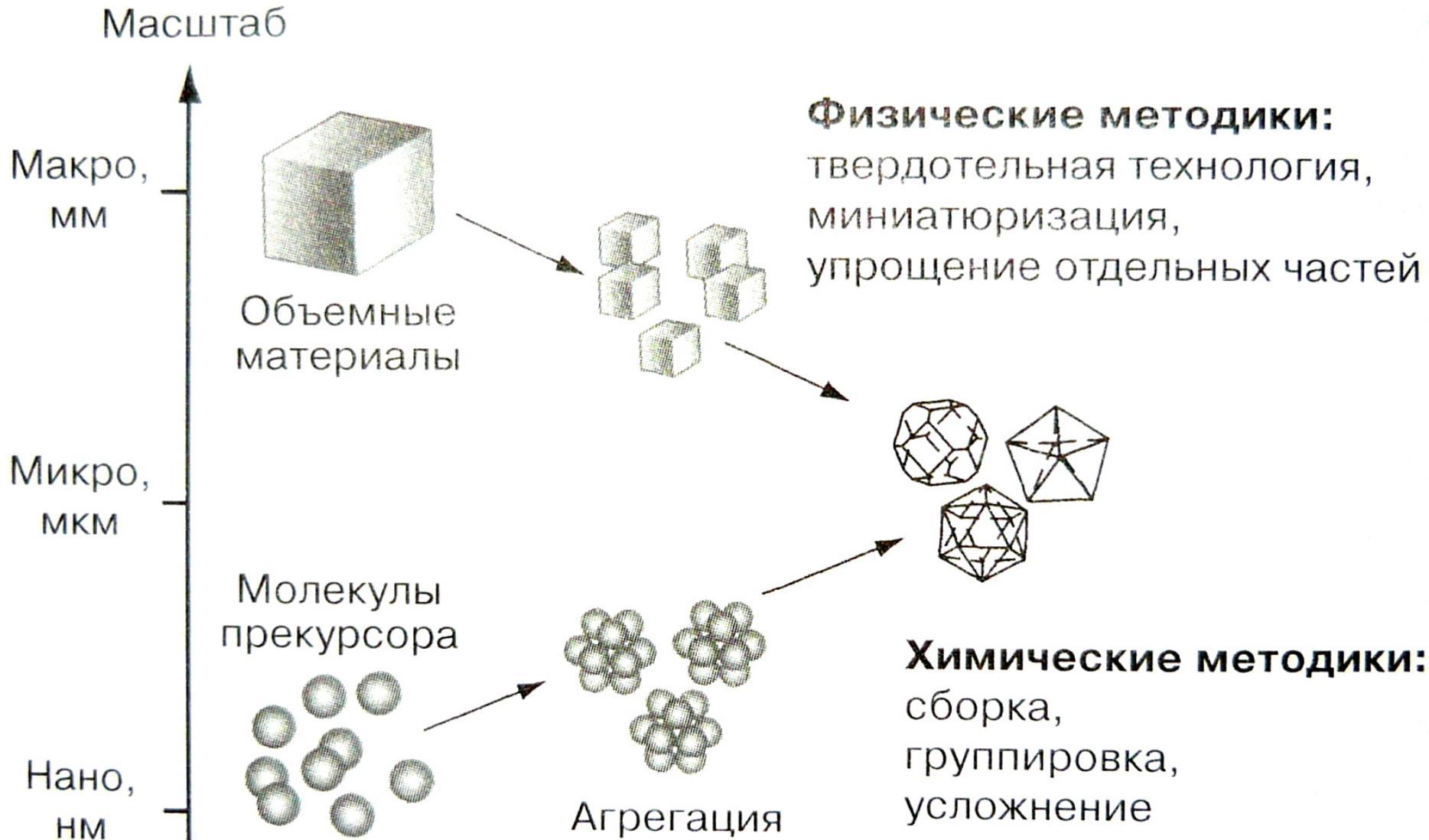


# 4. Методы изготовления нанообъектов



- **Процессы «сверху вниз»:** измельчение, деформация, литография, механическая обработка; **процессы «снизу вверх».**
- **Физическое осаждение из газовой фазы или плазмы:** термическое испарение, лазерная абляция, расширение газа через сопло, конденсация паров в инертном газе, методы плазменного осаждения.
- **Методы химического осаждения:** пиролиз аэрозольных спреев, плазменное осаждение, молекулярно-пучковая эпитаксия, химическое осаждение из паровой фазы металл-органических соединений, осаждение коллоидных частиц, электроосаждение.
- **Шаблонный рост наноматериалов.**
- **Упорядочение наносистем; самосборка и самоорганизация.**

# Два типа процессов: «сверху вниз» и «снизу вверх»



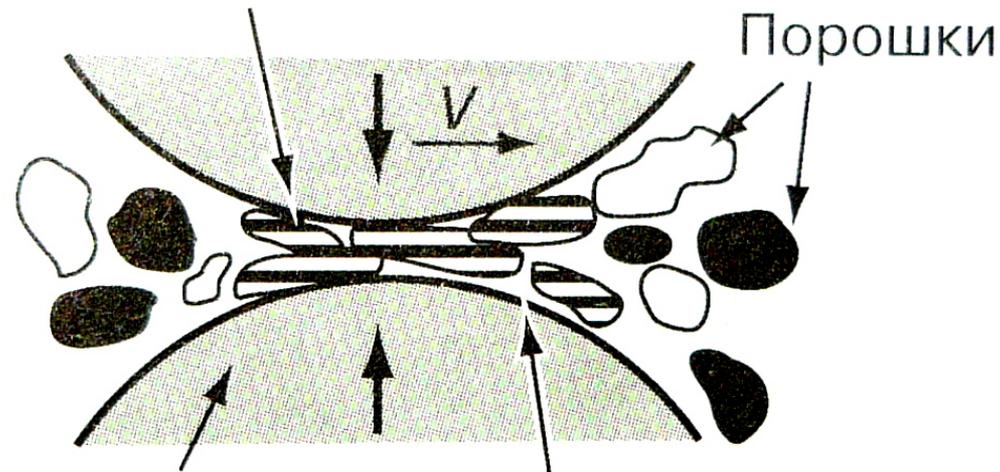


## Процессы «сверху вниз»:

- измельчение,
- деформация,
- литография,
- механическая обработка.



Развитие ламинарной структуры  
и измельчение зерен



Шары из закаленной стали  
или карбида вольфрама

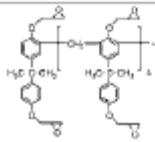
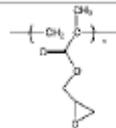
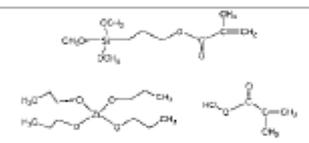
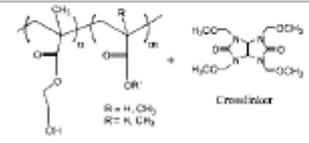
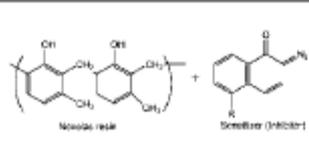
Многokратное разламывание  
и холодная сварка

## Помол в шаровой мельнице



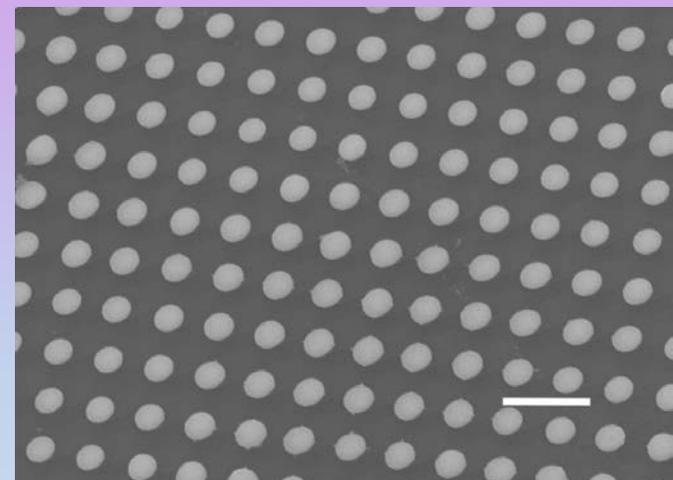
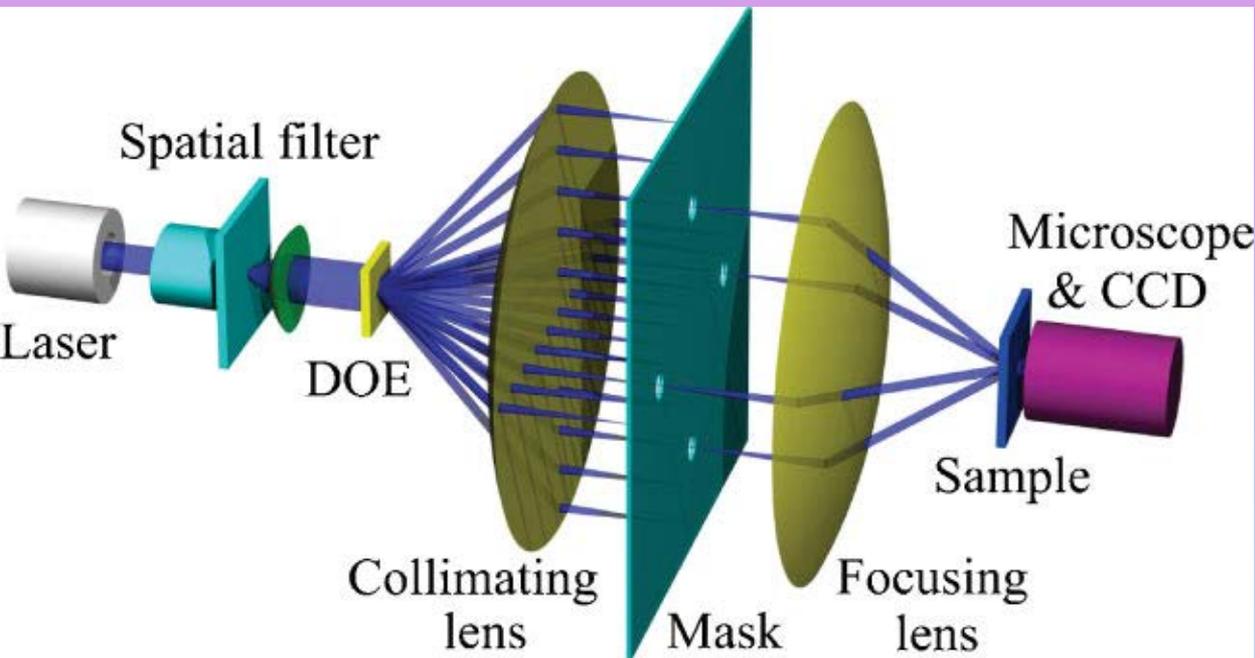
# Литография



Photoresists		Chemistry Structure	Pros	Cons	Ref
Negative-tone	SU-8		<ul style="list-style-type: none"> <li>ultrathick films</li> <li>high resolution and contrast</li> <li>commercially available</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>large volume shrinkage</li> </ul>	176
	PGMA		<ul style="list-style-type: none"> <li>low volume shrinkage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>low refractive index</li> </ul>	178
	Sol-gel composites		<ul style="list-style-type: none"> <li>high refractive index</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>limited loading of inorganic component</li> <li>low pattern contrast</li> </ul>	182
	POSS		<ul style="list-style-type: none"> <li>convertible to silica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>liquid film,</li> <li>low pattern contrast</li> </ul>	186,208,277
	PHEMA copolymers		<ul style="list-style-type: none"> <li>biocompatible</li> <li>responsive</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>low pattern contrast</li> </ul>	68,69,190
Positive-tone	AZ5214		<ul style="list-style-type: none"> <li>low volume shrinkage</li> <li>removable by organic solvent</li> <li>high contrast</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>limited to thin film</li> <li>sensitive to environment</li> </ul>	22,69

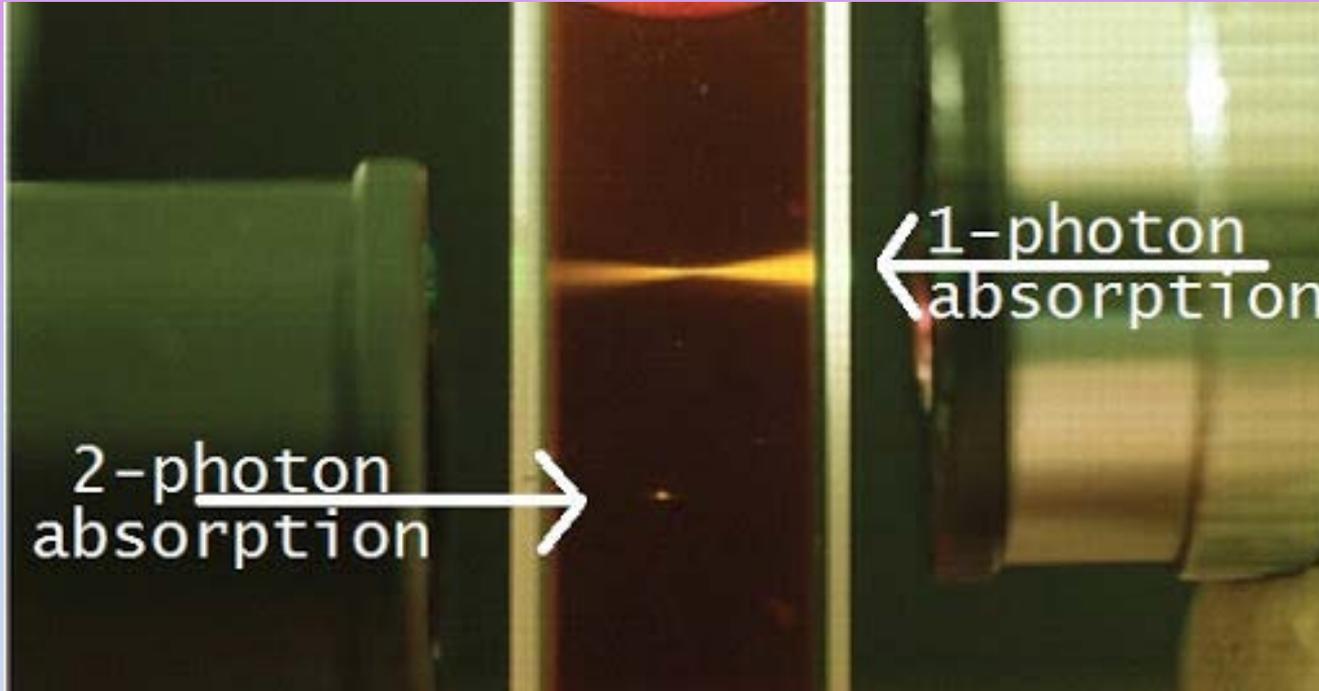
Типичные фоторезисты для интерференционной литографии (J.H. Moon, Shu Yang, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 547).

# Интерференционная литография



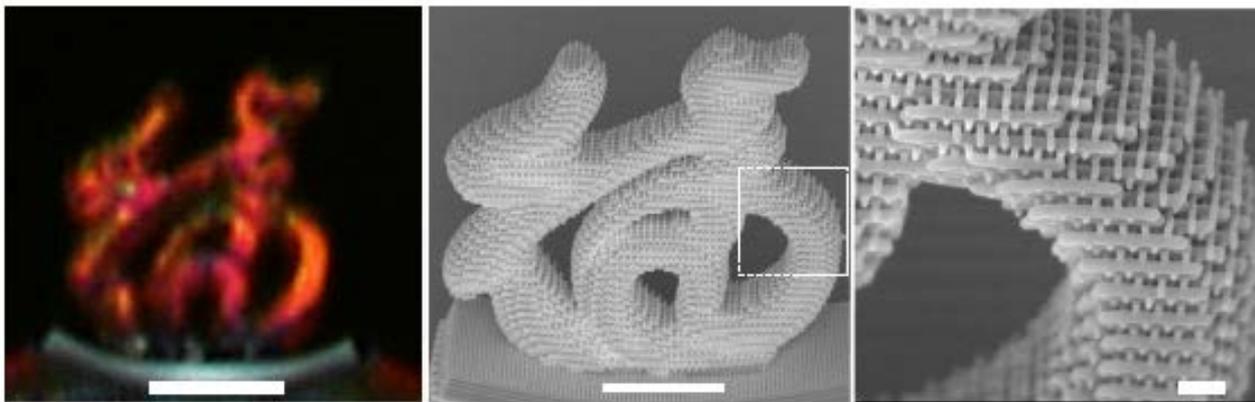
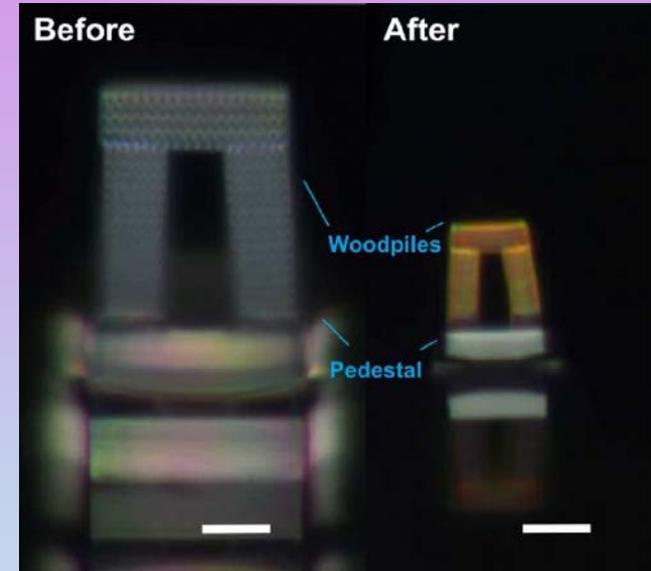
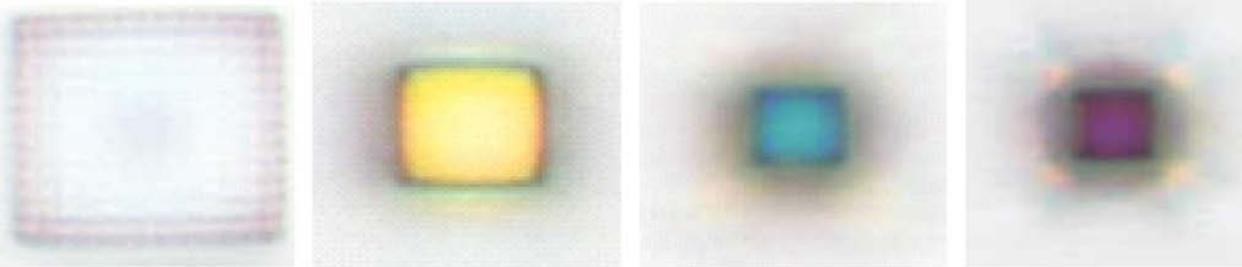
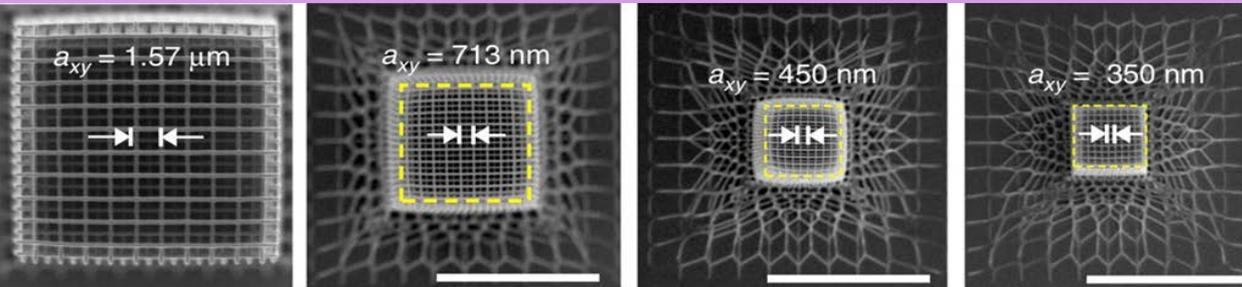
Экспериментальная установка двумерной интерференционной литографии и полученная с помощью нее квадратная структура из фоторезиста SU-8 (J. Li et al., *Adv. Mater.*, **22** (2010) 2676). Масштабная метка – 5 мкм.

# Двухфотонная 3D-печать



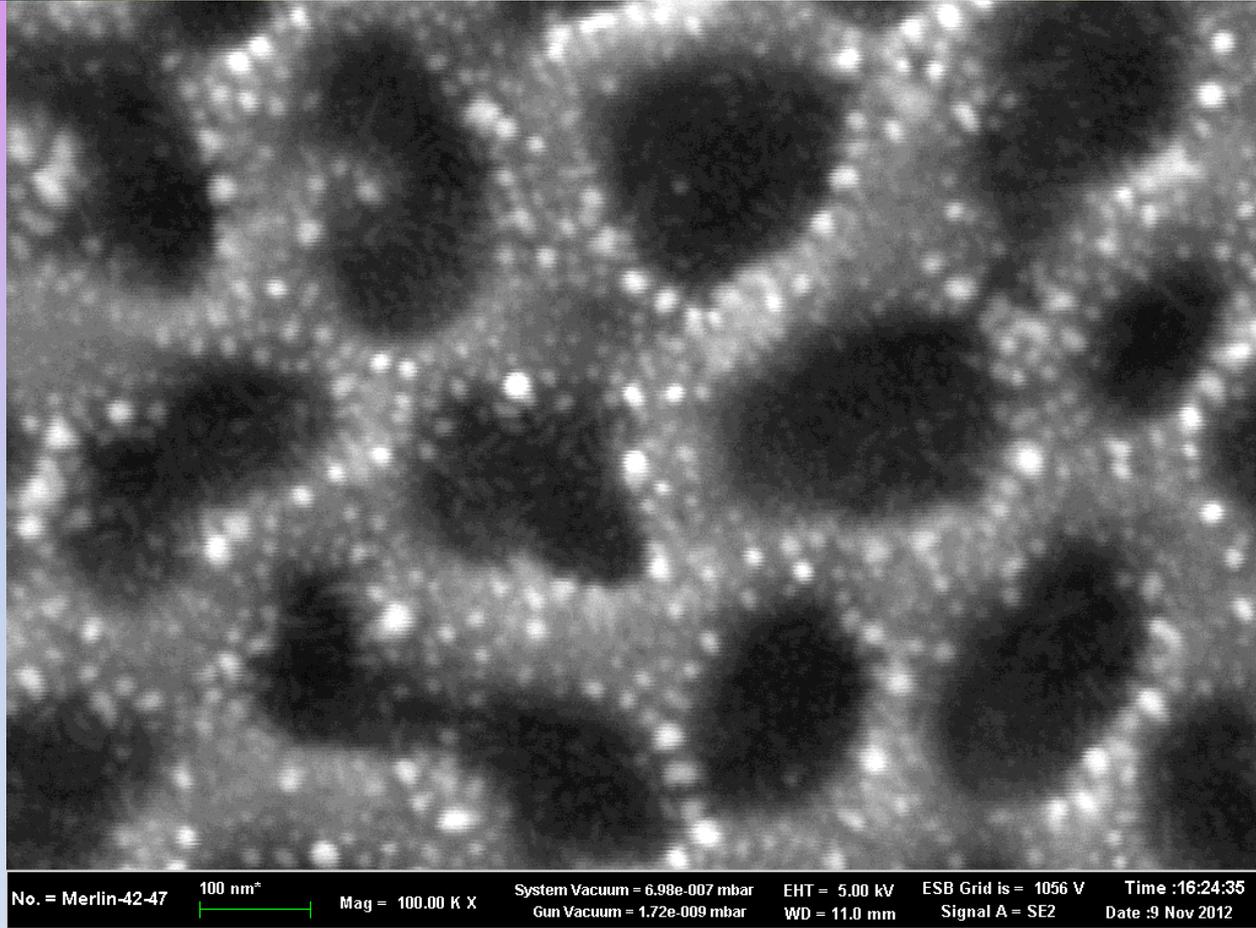
**Двухфотонное поглощение позволяет повысить разрешающую способность лазерной 3D-печати**

# Двухфотонная 3D-печать



Y. Liu et al.,  
*Nature Commun.*,  
**10** (2019) 4340.

Двухфотонная 3D-печать с последующим сжатием структур при спекании.  
Масштабные метки – 10 и (для последней картинки) 1 мкм.



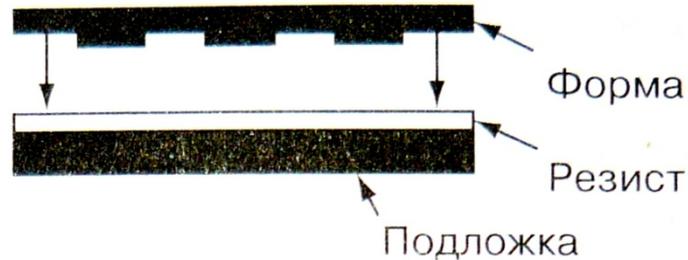
Электронномикроскопическое изображение поверхности пористого кремния с наночастицами серебра, полученного низкоэнергетической высокодозовой имплантацией  $\text{Ag}^+$ -ионов в монокристаллический кремний (А.Л. Степанов и др., сборник трудов конференции «НАНО 2013», с. 320).

# Мягкая литография тиснением

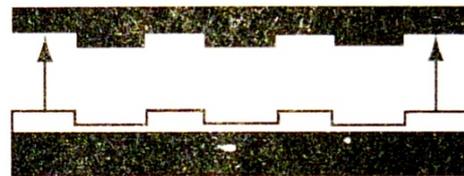


## 1. Оттиск

- Пресс-форма



- Удаление формы



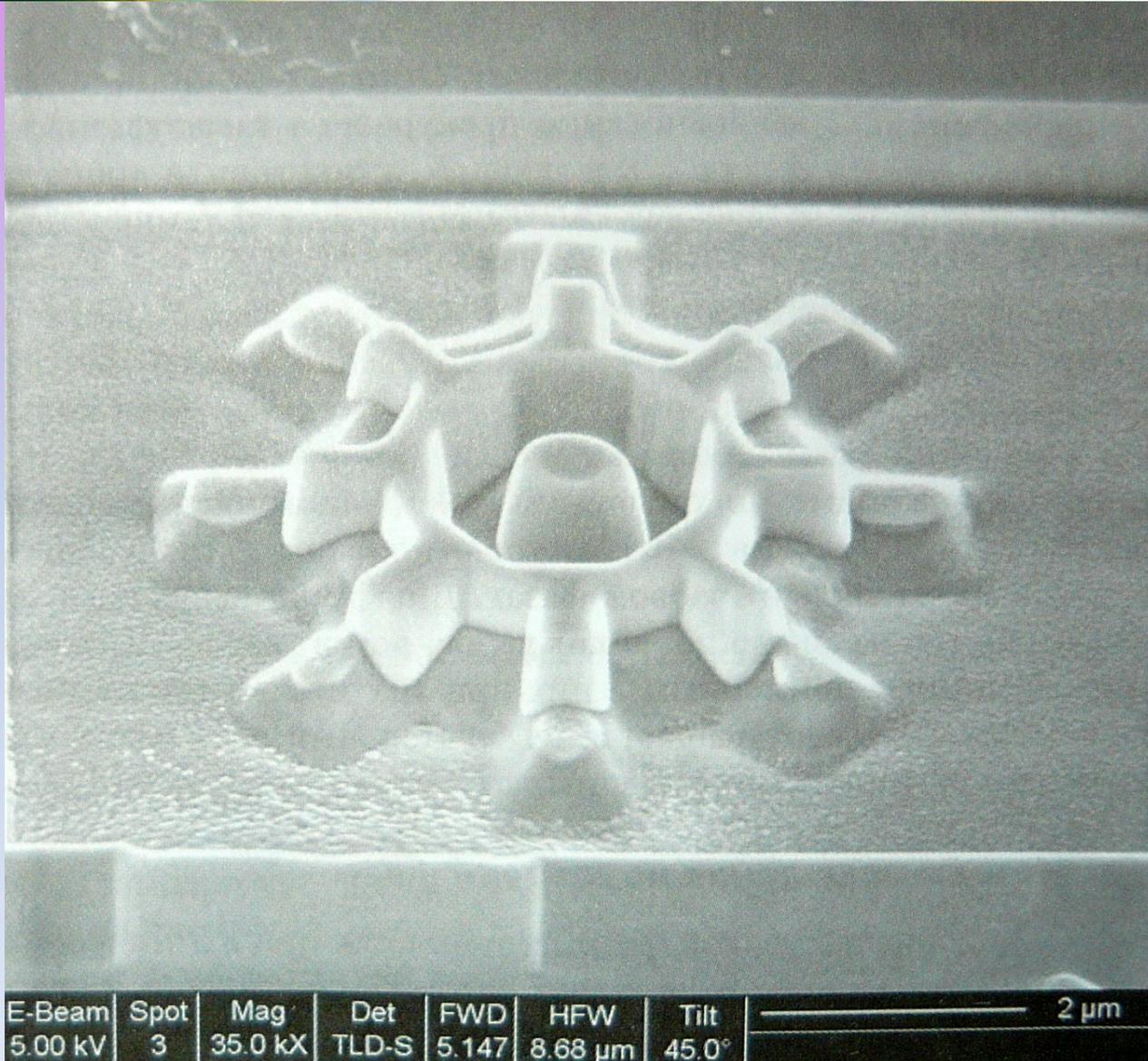
## 2. Перенос рисунка

- Реактивное ионное травление



Схематическое представление процесса мягкой литографии, в которой на резисте делается оттиск рисунка, который при необходимости можно протравить

# Обработка ионным пучком

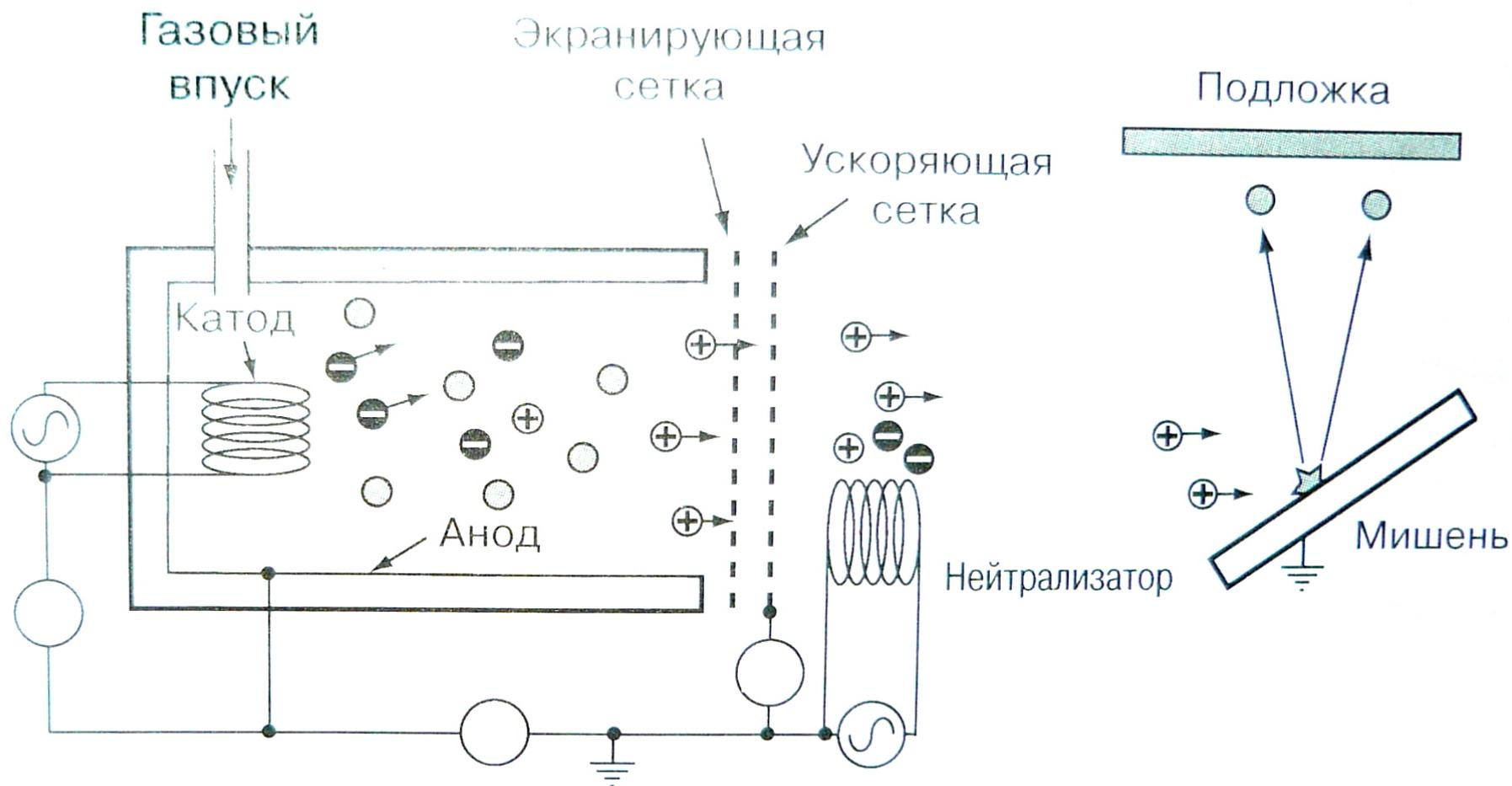




## Физическое осаждение из газовой фазы или плазмы:

- термическое или электронно-лучевое испарение,
- лазерная абляция,
- расширение газа через сопло,
- конденсация паров в инертном газе,
- методы плазменного осаждения (тлеющий разряд, магнетронное напыление, вакуумная дуговая наплавка).

# Плазменное осаждение



**Схема аппарата тлеющего разряда постоянного тока**

# Плазменное осаждение

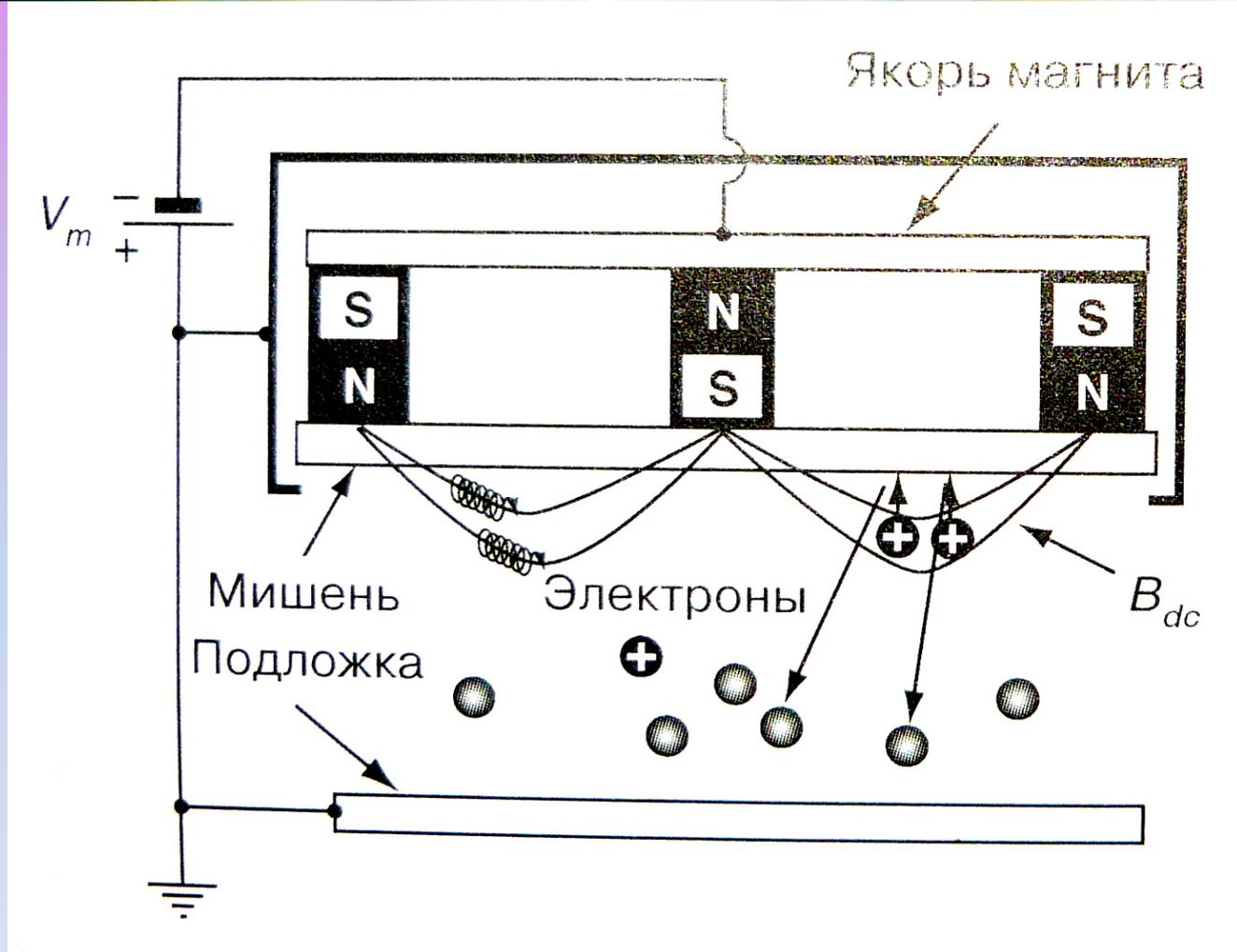
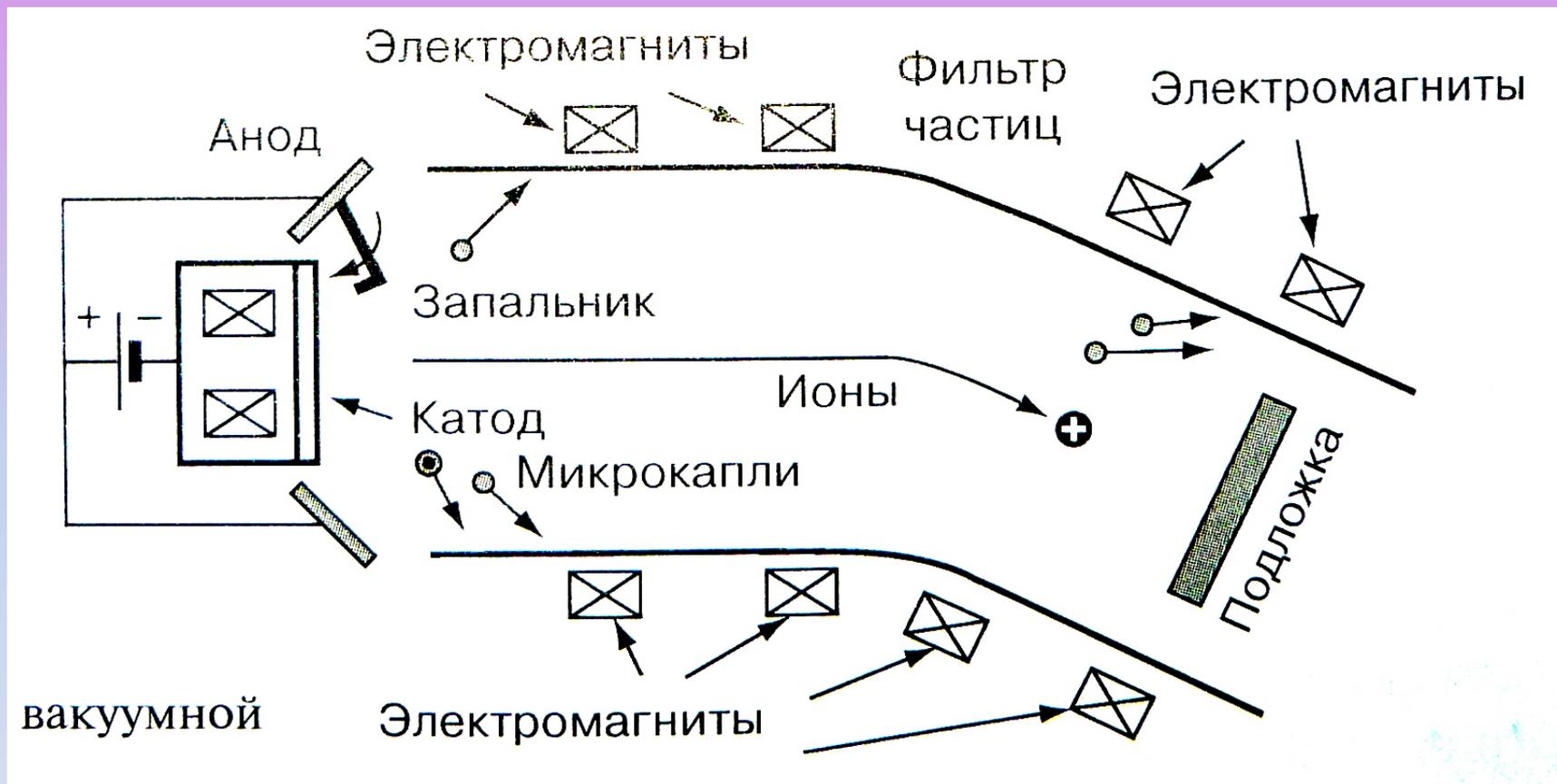


Схема аппарата магнетронного напыления

# Плазменное осаждение



**Схема установки вакуумной дуговой наплавки**



## Методы химического осаждения:

- пиролиз аэрозольных спреев,
- плазменное осаждение,
- молекулярно-пучковая эпитаксия,
- химическое осаждение из паровой фазы металл-органических соединений,
- золь-гель методы,
- осаждение коллоидных частиц,
- электроосаждение.

# Пиролиз аэрозольных спреев

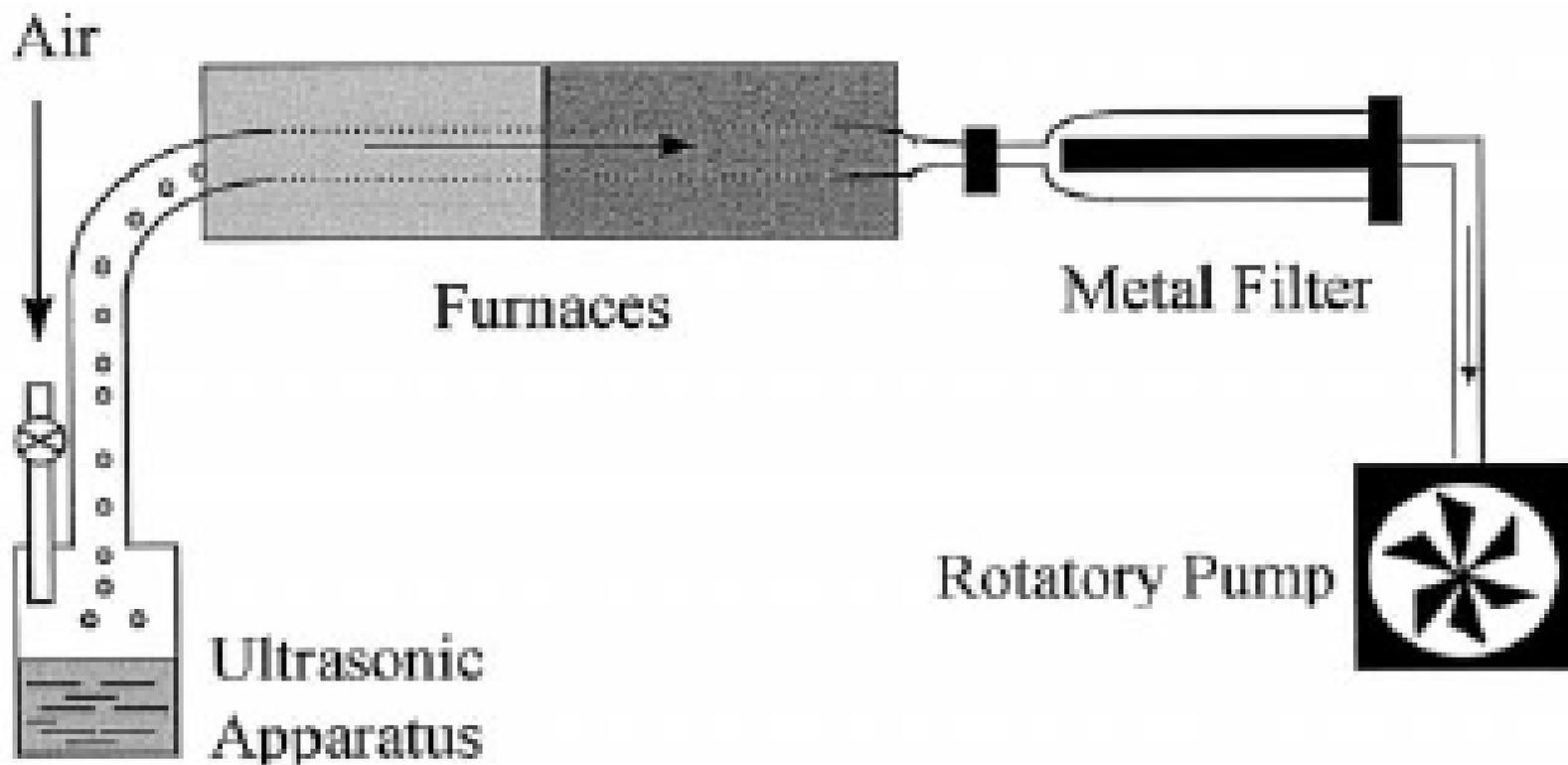
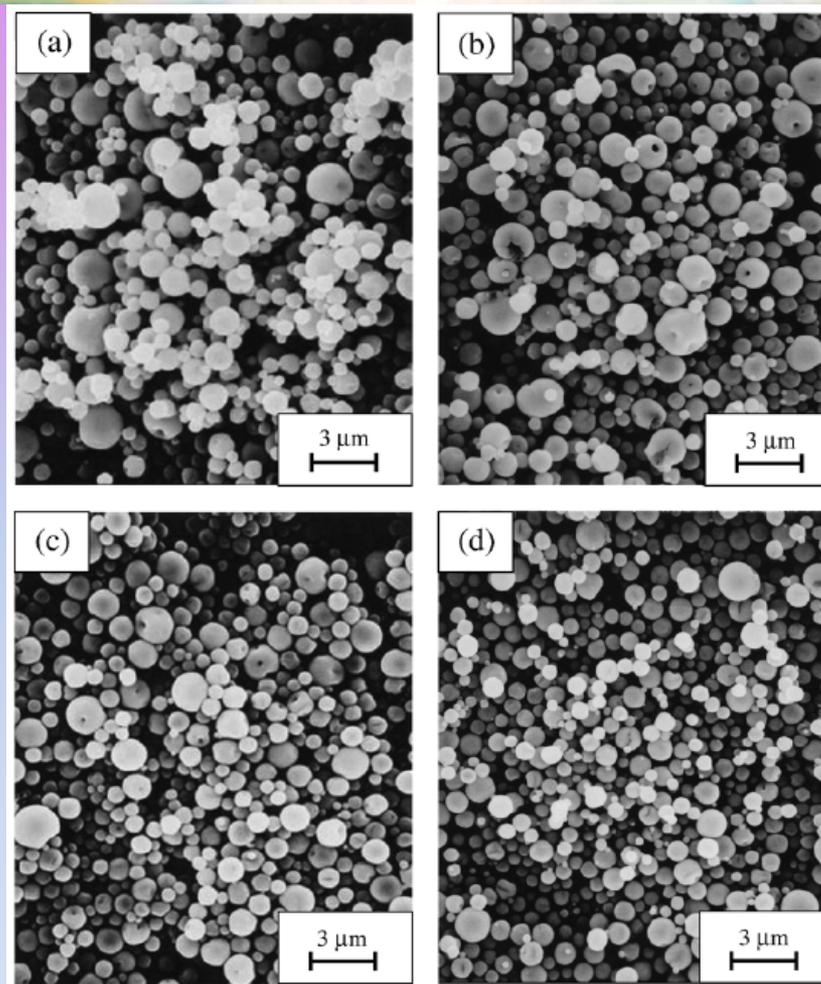
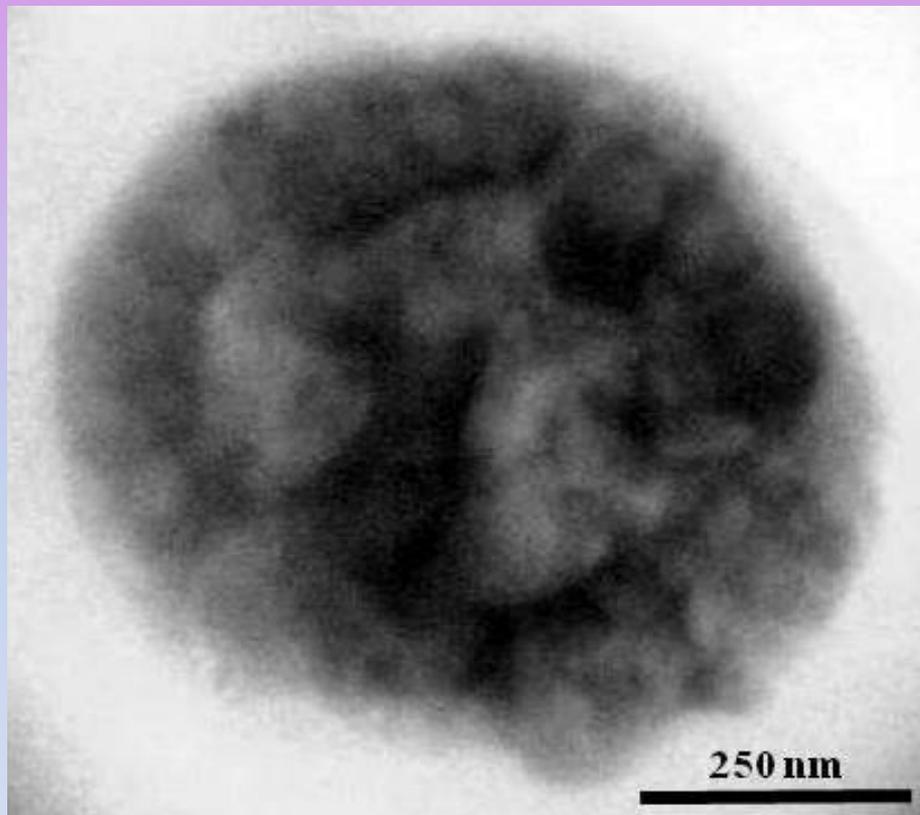


Схема установки для пиролиза аэрозолей

# Пиролиз аэрозольных спреев



**Влияние температуры ультразвуковой ванны на размер микросфер на основе NiO (S. Suda et al., *Solid State Ionics*, **177** (2006) 1219).**



**Внутренняя структура частицы CsI, полученной пиролизом аэрозоля (С.О. Климонский и др., *Неорган. матер.*, 47 (2011) № 9, с.1).**

# Молекулярно-пучковая эпитаксия

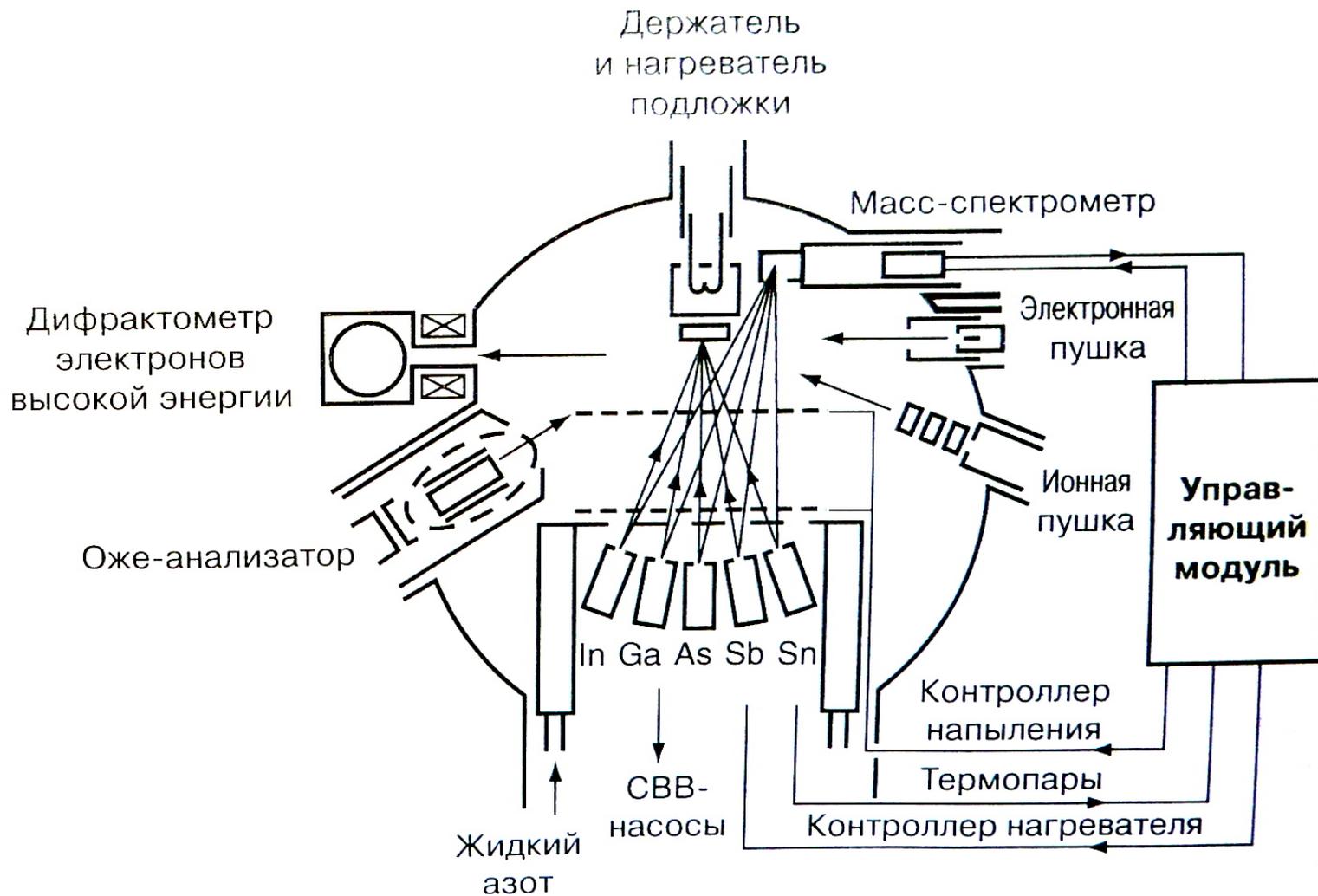
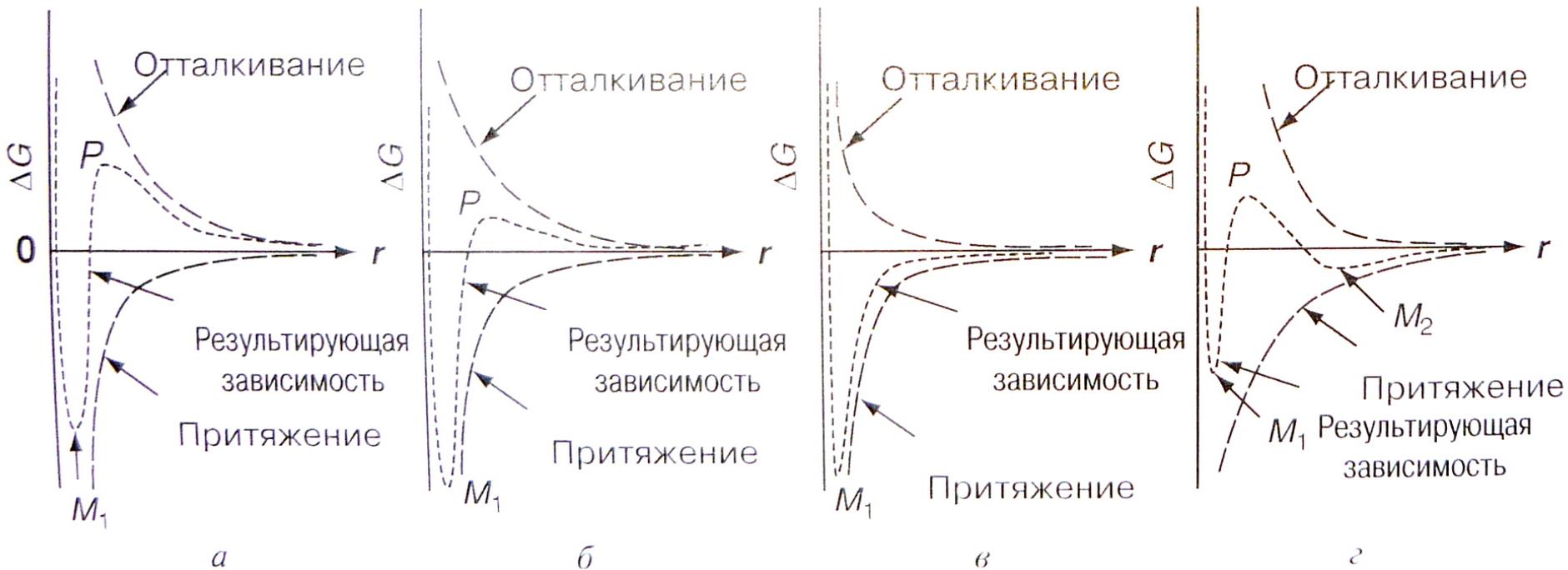


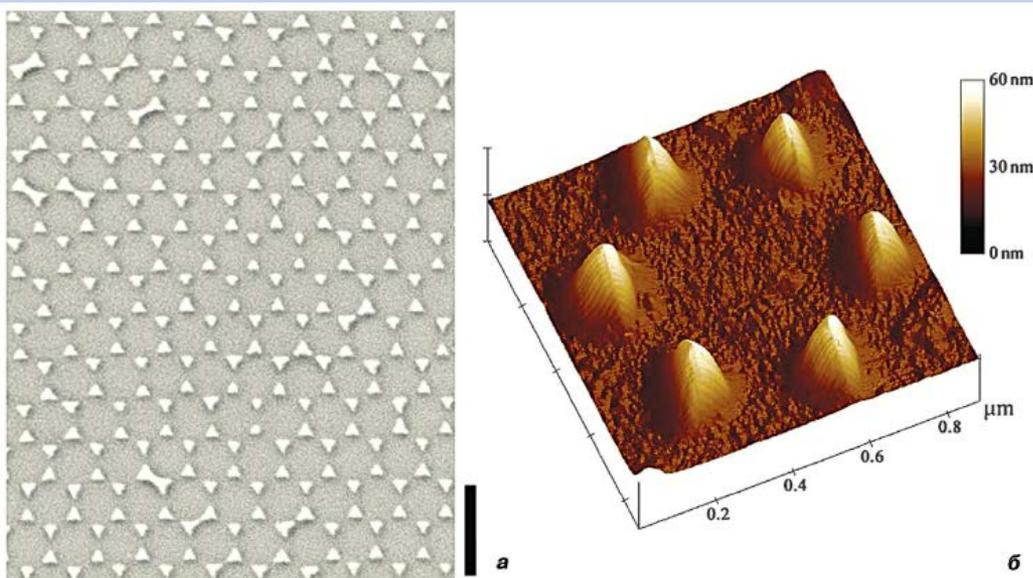
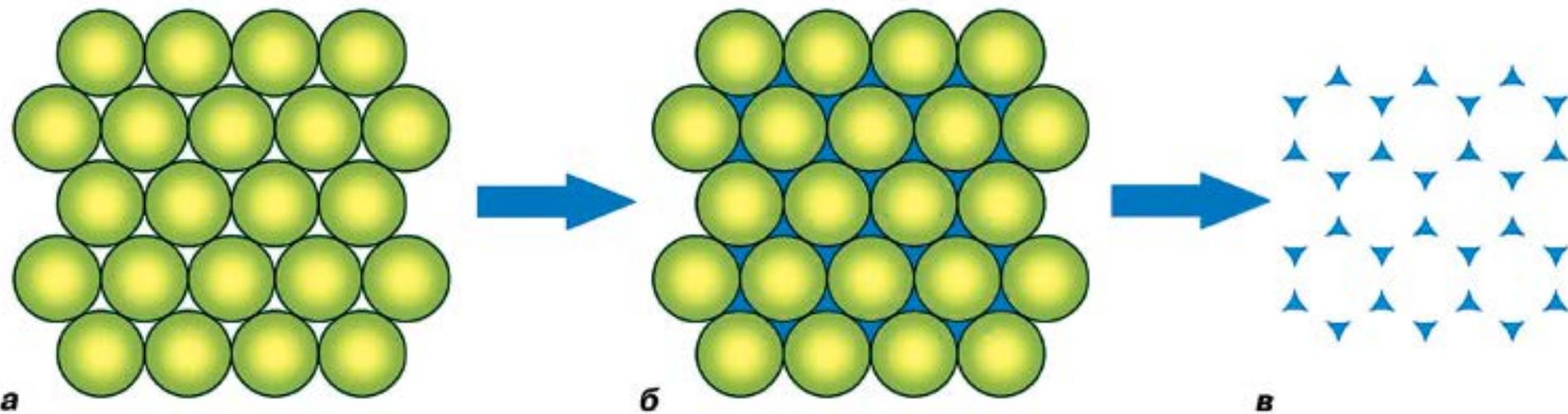
Схема машины молекулярно-пучковой эпитаксии

# Осаждение коллоидных частиц



Схематические графики возможных энергетических соотношений между притяжением и отталкиванием частиц друг другом в зависимости от расстояния между частицами. В случае (*a*) для сильной агрегации частиц (минимум  $M_1$ ) существует высокий энергетический барьер ( $P$ ); он немного ниже в случае (*б*) и совсем отсутствует в случае (*в*) из-за слабого дальнедействующего отталкивания. Дальнедействующее притяжение в случае (*г*) может приводить к небольшой коагуляции частиц (минимум  $M_2$ )

# Наносферная литография



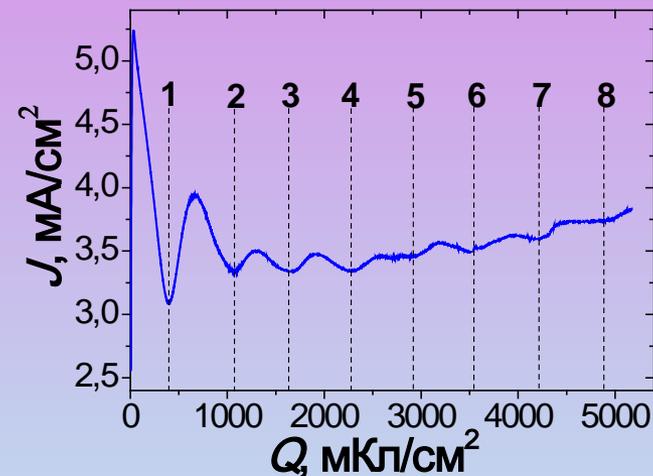
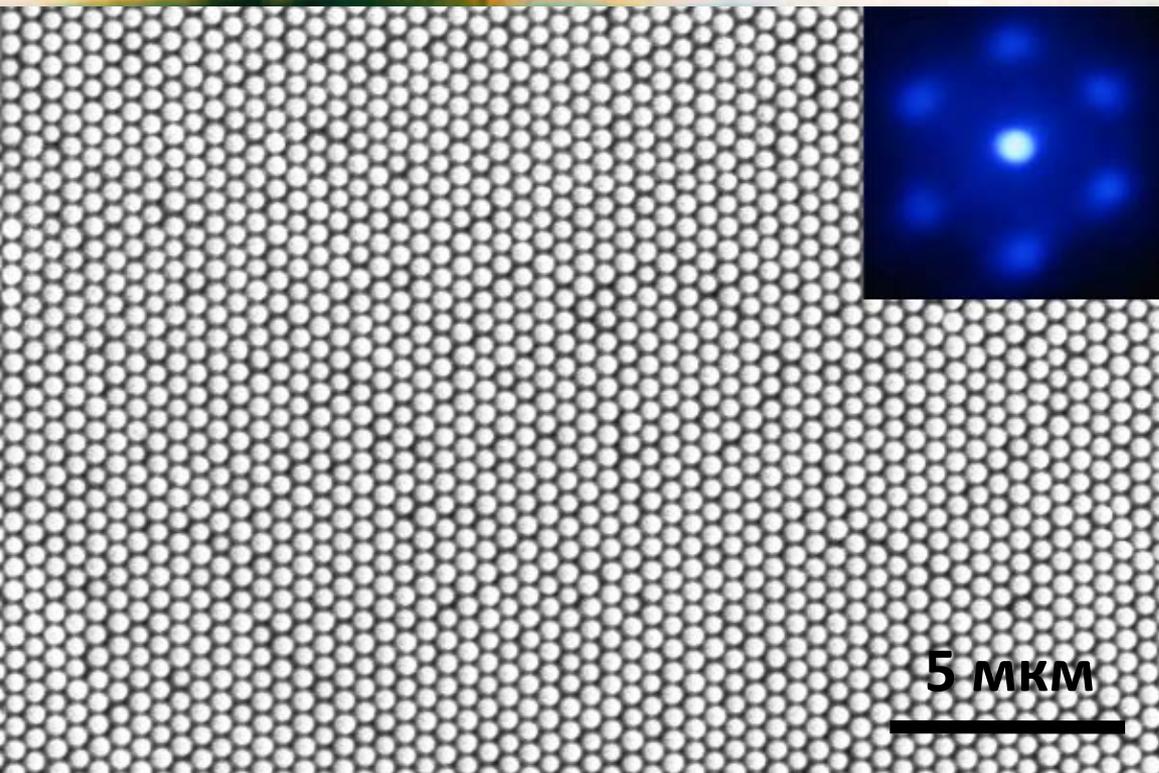
**Схема наносферной литографии (сверху);**  
**упорядоченные частицы хрома на поверхности кремния (слева, а- SEM, шкала 1 мкм; б – атомно-силовая микроскопия, ФНМ МГУ).**

# Осаждение коллоидных частиц

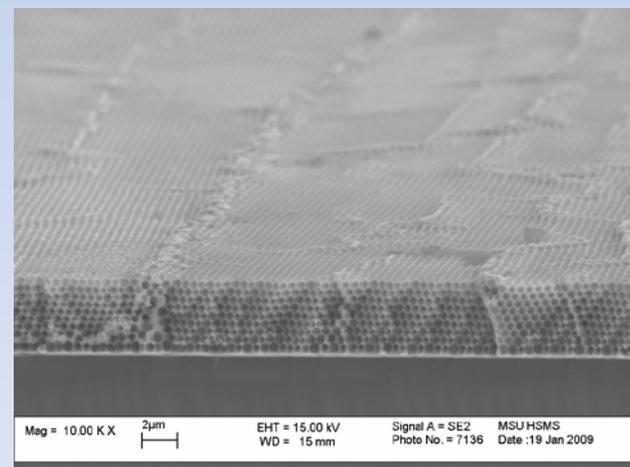


**Коллоидный кристалл из полистирола**

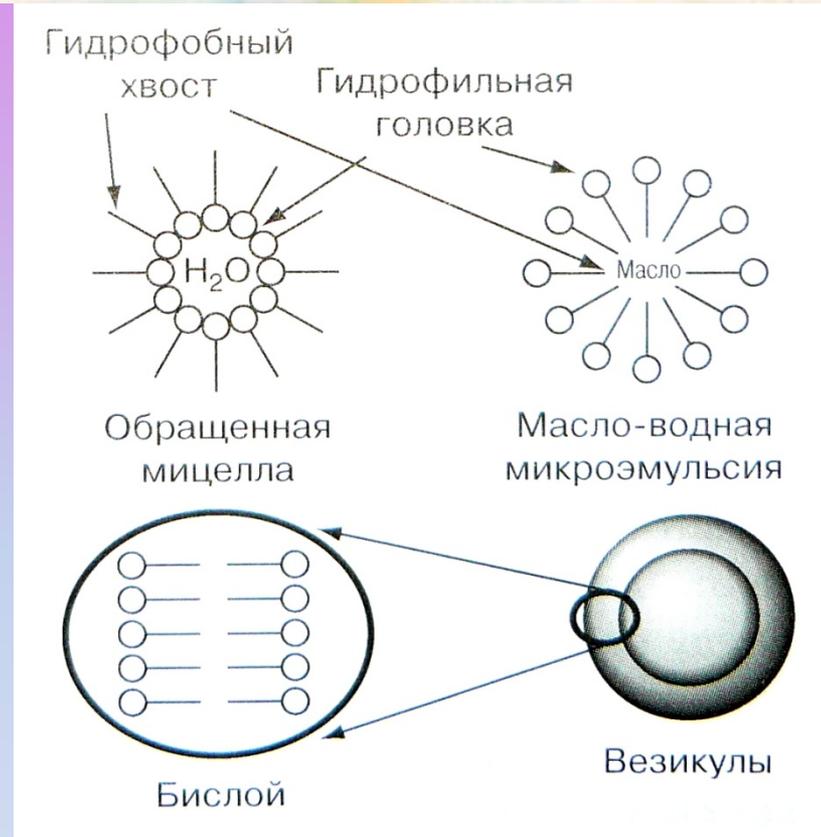
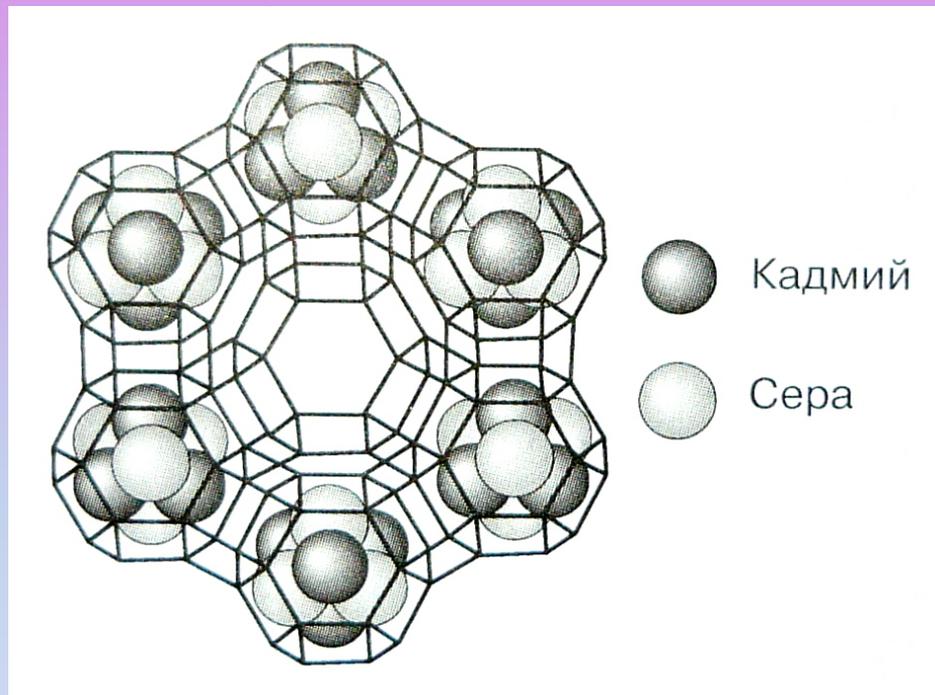
# Шаблонный рост



Пористая пленка из никеля (справа),  
полученная электроосаждением в пустотах  
шаблона опалового типа (вверху)

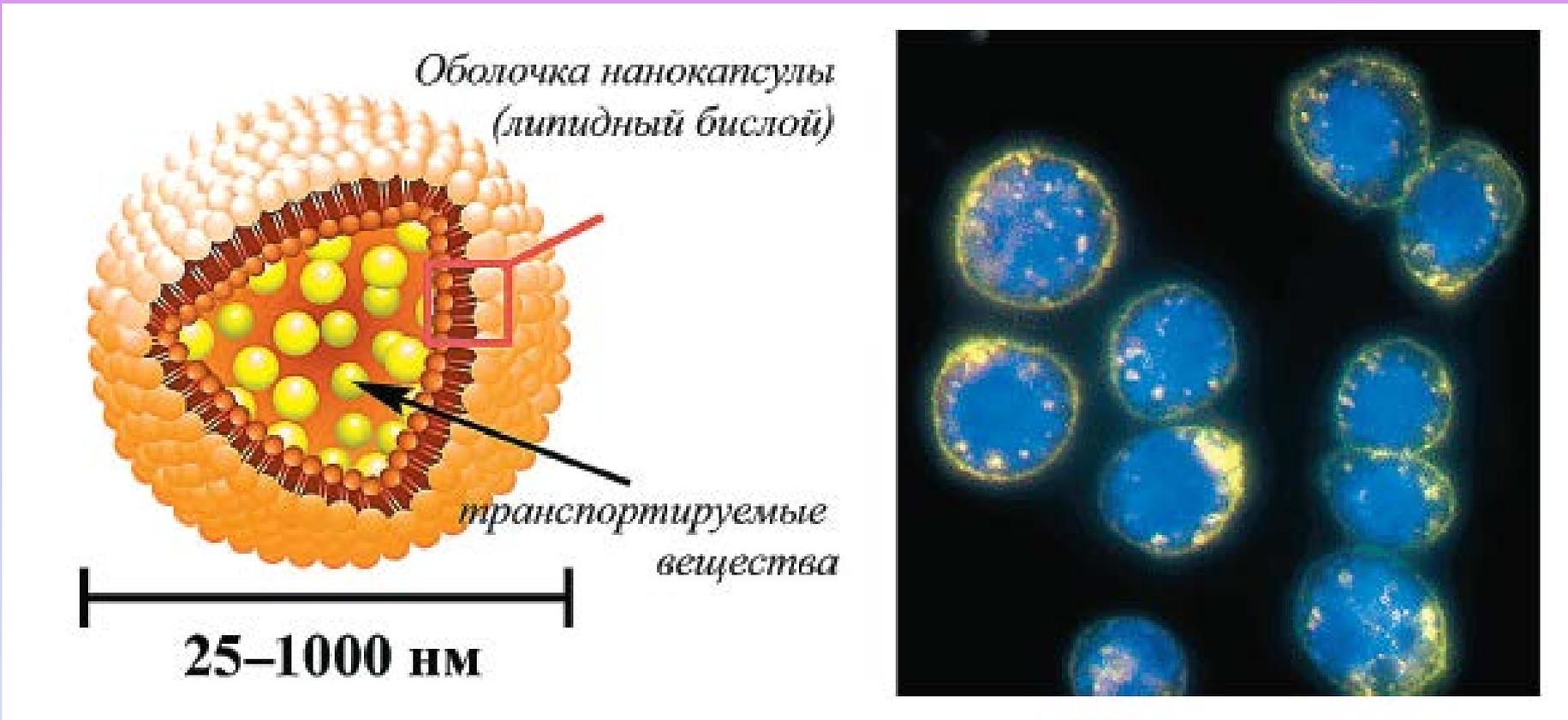


# Шаблонный рост в наноконтейнерах

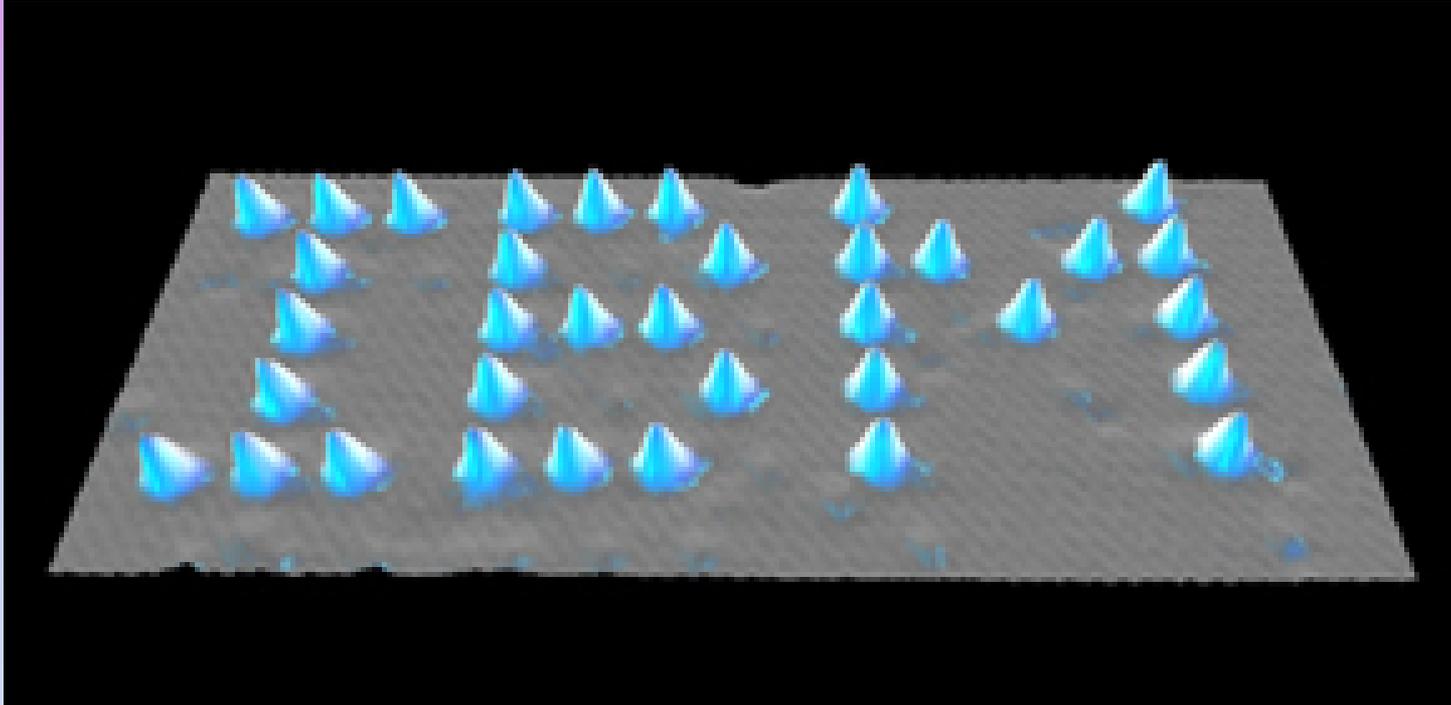


**Молекулярные контейнеры  
в структуре цеолита**

**Мембранные наноконтейнеры**

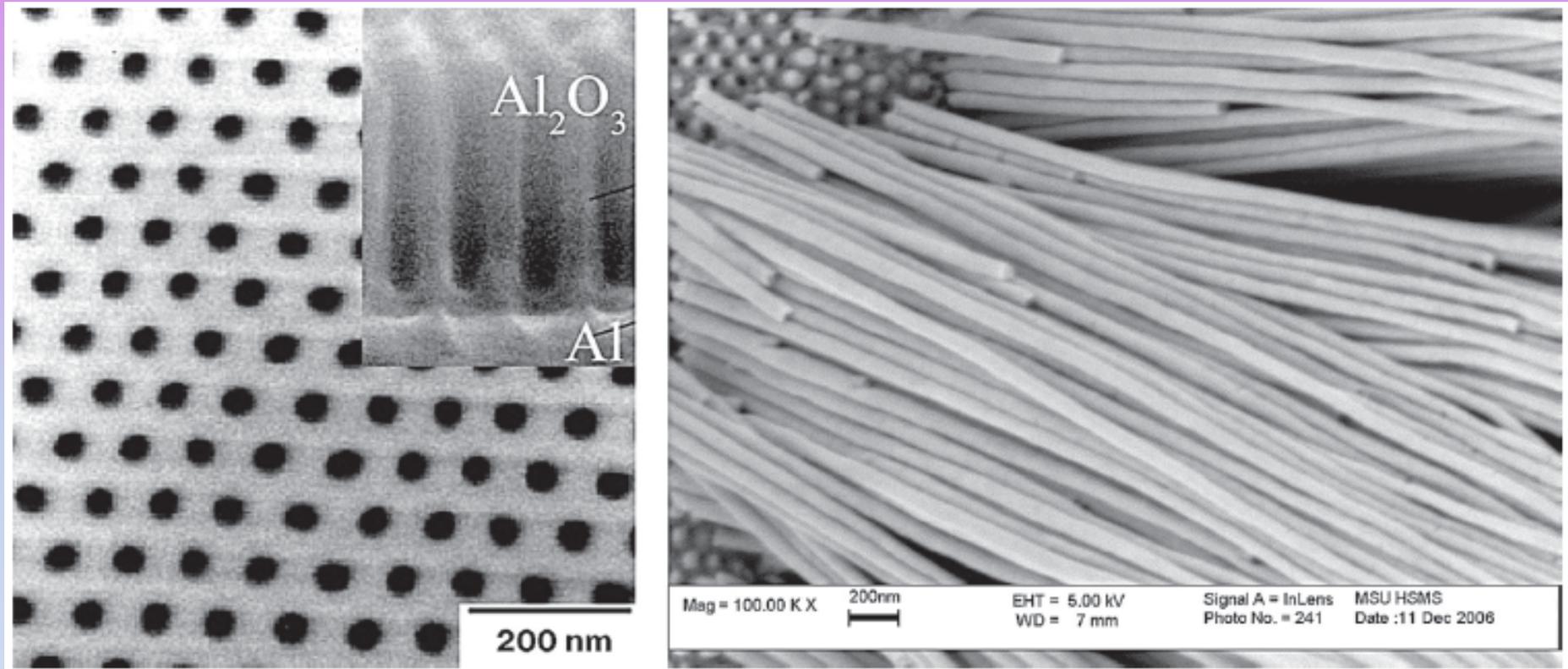


**Структура везикулы и микрофотография нанокapsул с захваченными люминесцентными частицами**



## **Манипулирование атомами ксенона**

(Don Eigler and Erhard Schweizer, IBM's Almaden Research Center, 1989)



**Самоупорядочение пор при анодном окислении алюминия;  
нити платины, выращенные в порах шаблона из анодированного  
оксида алюминия (ФНМ МГУ).**

# Изготовление наномембран



Название мембраны	Эффективный диаметр пор, нм	Толщина, мкм	Проницаемость по воде л/(м <sup>2</sup> ·атм·час)	Микроструктура мембраны
MF-Millipore (смесь сложных эфиров целлюлозы)	25	105	0,13	
	50	105	0,64	
	100	105	1,3	
Hydrophilic PVDF (поливинилиден-фторид)	100	102	1600	
AAo_40B	35	100	12	
AAp_170B	200		800	
PSTE (поликарбонатная трековая мембрана)	100	25	2100	
PET (полиэфирная трековая мембрана)	100	23		

# Применение наномембран



- Фильтрация различных жидкостей и газов;
- фильтрация питьевой воды;
- фильтрация крови при плазмофорезе;
- использование мембраны в исследовательских и сертификационных работах при проведении химических и микробиологических исследований;
- в электронной промышленности в процессах тонкой очистки воздуха, газообразных и жидких технологических сред;
- в работах по мониторингу окружающей среды при определении дисперсного, элементного и микробиологического состава проб;
- в экстракционных процессах извлечения ценных компонентов из бедных растворов и отходов производства, где трековые мембраны используются в качестве основы для жидких ионообменных мембран;
- в криогенной технике при изготовлении экрановакуумной изоляции;
- в процессе микробиологического анализа питьевой воды лабораториями водопроводных станций;
- в цитологических исследованиях, для разделения компонентов крови и для медицинской диагностики; трековые мембраны отвечают гигиеническим требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в производстве лекарственных препаратов;
- в пищевой промышленности при производстве ферментных препаратов, кормового лизина, молочного белка и молочного сахара из сывороток, стерилизации жидких пищевых продуктов и лекарственных препаратов путем очистки от микрофлоры без снижения качества исходного продукта.



- 1. Что такое процессы «сверху вниз» и «снизу вверх», чем они различаются? Приведите примеры.**
- 2. Приведите примеры процессов физического осаждения из газовой фазы и плазмы.**
- 3. Какой метод вы бы выбрали для получения квантовых ям?**
- 4. Приведите хотя бы один пример самоорганизующейся системы.**