

Lekcia 6

Jednorozmerné štruktúry Princípy a aplikácie

Motivácia

- Jednorozmerné (1D) mikro a nanoštruktúry (tzn. vlákna) ponúkajú :
 - Výhodné usporiadanie na štúdium transportných závislostí elektrických, tepelných alebo mechanických veličín
 - Možnosť uplatnenia pri prepojení funkčných jednotiek elektronických, optoelektronických, elektrochemických alebo elektromechanických súčiastok
 - Možnosť vytvárať veľmi jemné porézne štruktúry
 - Vysoký merný povrch spojený s jednoduchšou manipuláciou s materiálom (na rozdiel od 0D = práškov)

1D mikro a nanoštruktúry

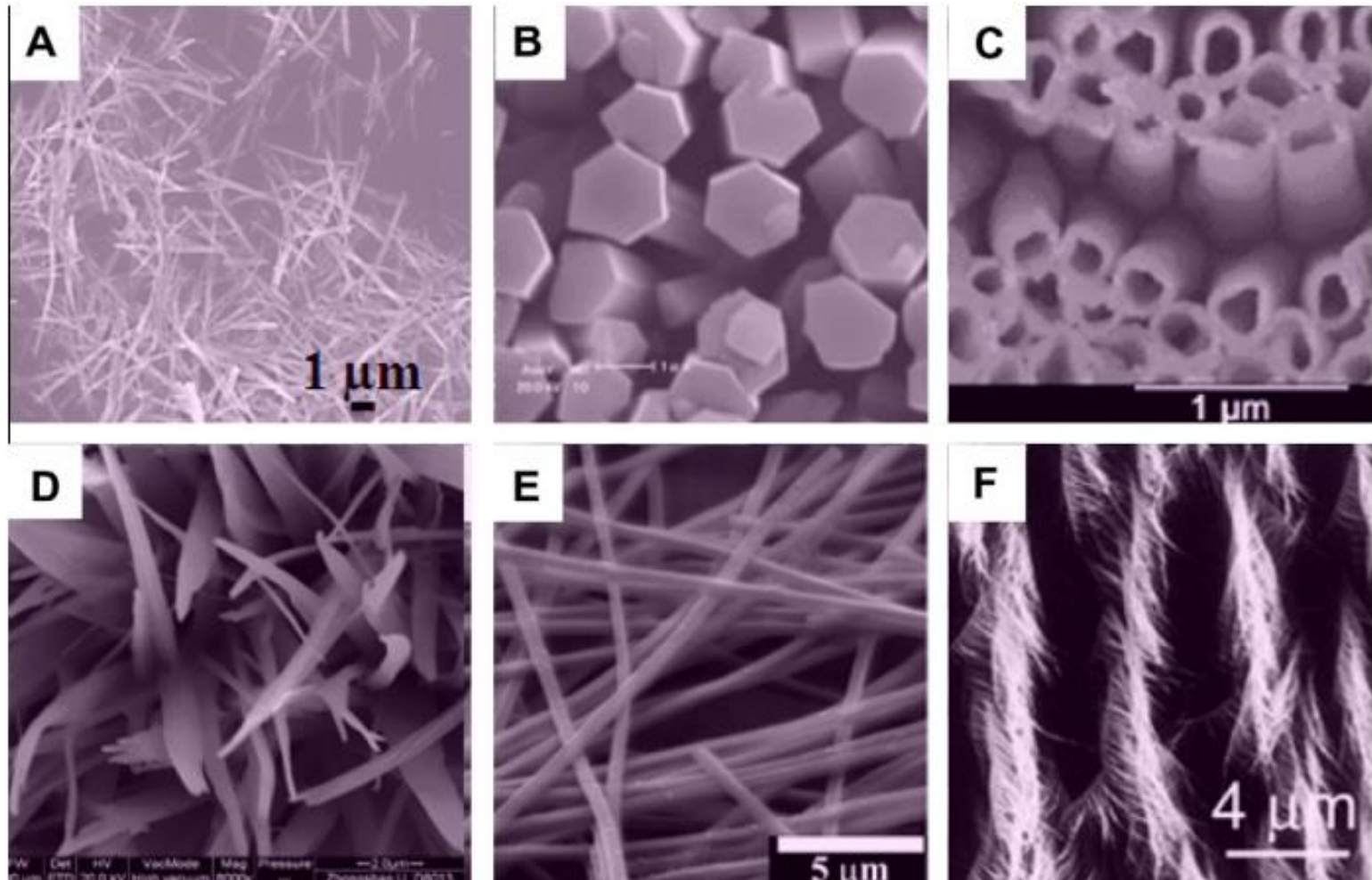
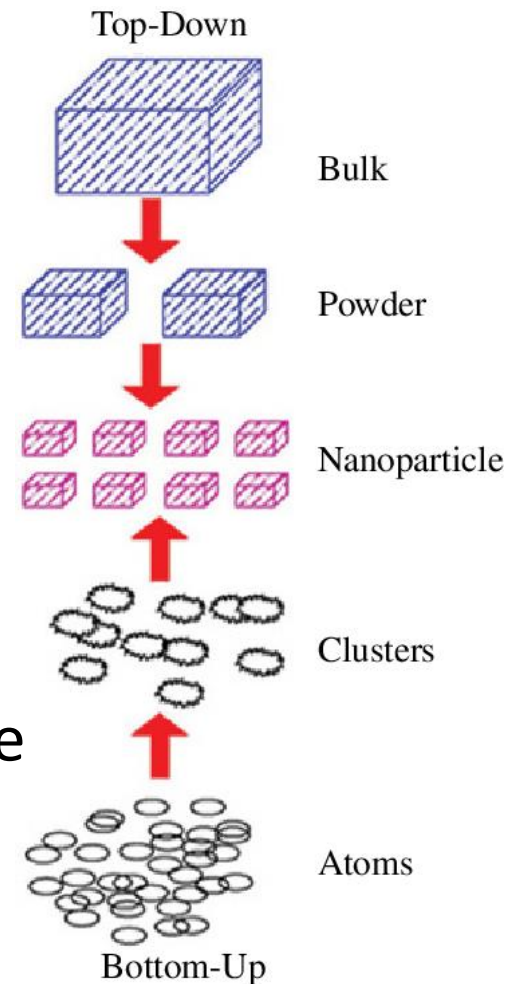


Fig. 2. Typical SEM image of different types of 1D NSMs, which is synthesized by several research groups. (A) Nanowires, (B) nanorods [32], (C) nanotubes [33], (D) nanobelts [34], (E) nanoribbons, [35] and (F) hierarchical nanostructures [36]. Reprinted by permission of the Japan Society of Applied Physics, Elsevier, IOP Publishing Ltd., and ACS publishers.

Analýza výrobných postupov

- Požiadavky na masovú výrobu:
 - Aplikovateľné pre rozmanité materiály
 - Rýchly proces
 - Prijateľne nízke výrobné náklady
 - Dostatočná homogenita výťažku
- Litografické a nanolitografické metódy sú vhodné pre štúdium fyzikálnych dejov, nie pre masovú výrobu
 - e-beam, focused ion beam (FIB), atomárne sondy, EUV a X-ray litografia
- Syntetické metódy („*bottom-up*“) majú lepšie predpoklady pre splnenie vyššie uvedených požiadaviek



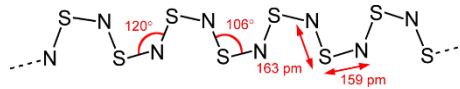
Stratégie pre dosiahnutie 1D rastu

- Základom syntetických metód je *kryštalizácia*, tzn. tvorba pevnej fázy z kvapaliny, plynu alebo taveniny.
- Kryštalizácia = *nukleácia + rast*. Pre 1D štruktúry musíme zaistiť, aby rast prebiehal **preferenčne v jednom smere**, tzn. *anizotropne*.

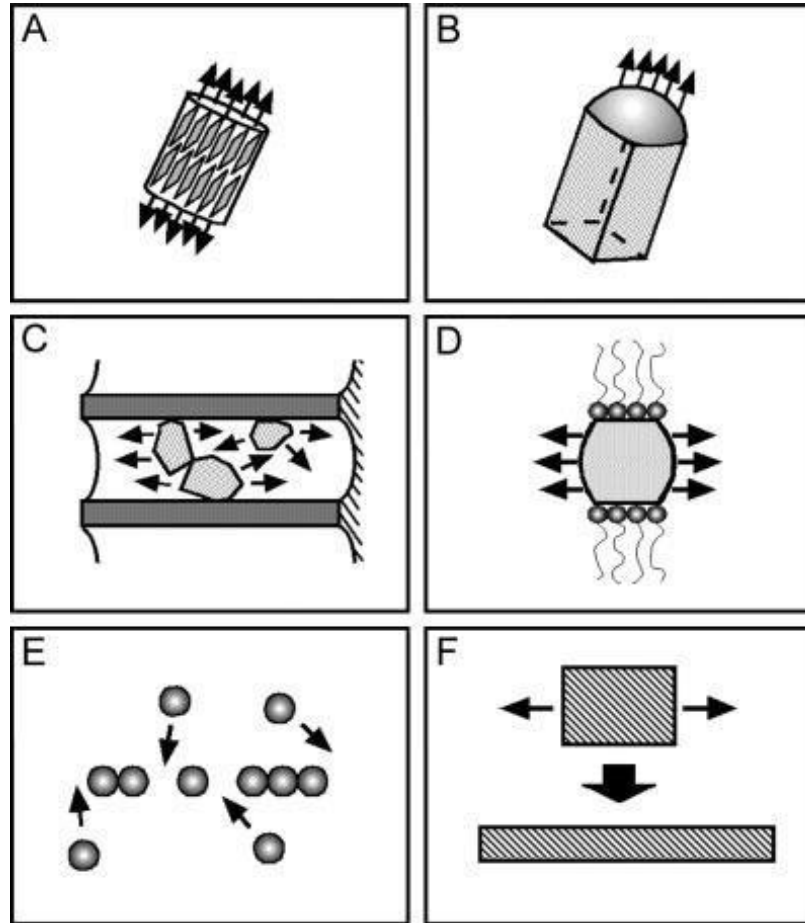
Pozn. Ak chceme získať kvalitné kryštalické štruktúry, musíme zaistiť stabilnú koncentráciu zdrojového materiálu. Ďalej platí, že najlepšie výsledky sa dosahujú ak sú pravdepodobnosti ukladania a uvoľňovania materiálu blízke, pretože potom dokážu atómy najľahšie obsadzovať energeticky najvýhodnejšie polohy žiadanej kryštálovej mriežky.

Hlavné možnosti realizácie rastu 1D nanoštruktúr

- A. Materiály formujúce vlákenné kryštály prirodzene – polytiazyl $(SN)_x$



Elektricky vodivý anorganický polymér



- C. Rast s pomocou vhodnej formovacej šablóny

- E. Samo-
usporiadanie 0D
nano-objektov

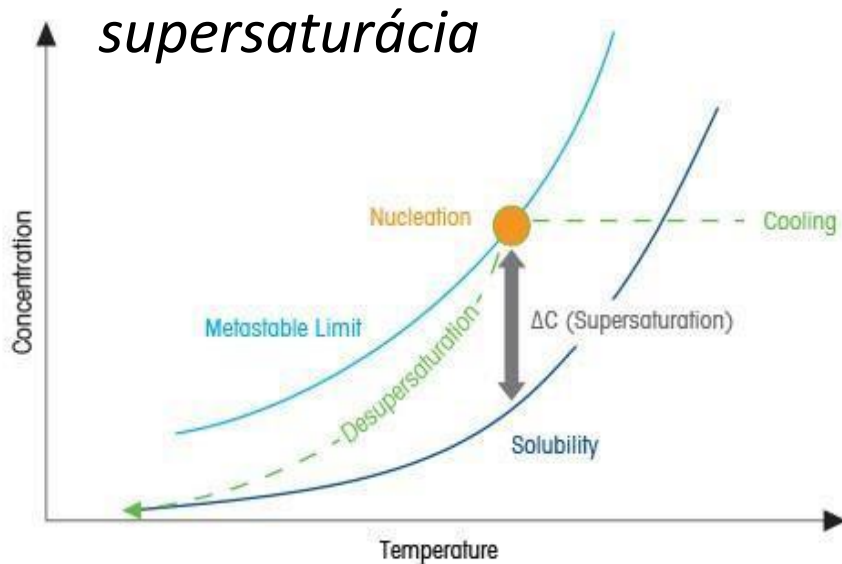
- B. Vytvorenie diskrétného medzifázového rozhrania, kt. zníži symetriu rastu.

- D. Chemické ovplyvnenie preferenčného smeru rastu

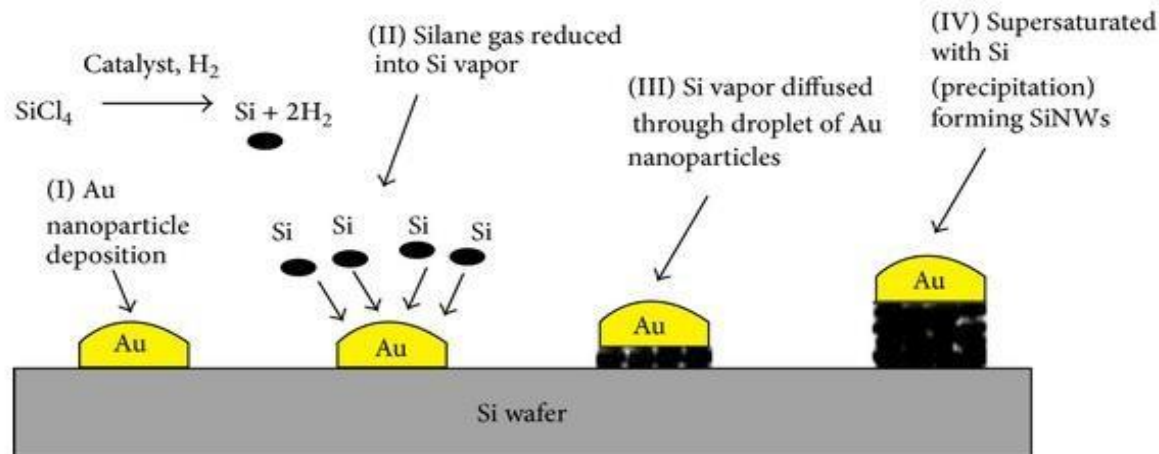
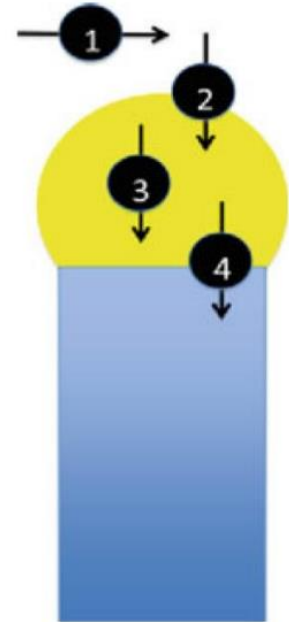
- F. Zmenšenie rozmerov 1D mikroštruktúr

B. Vytvorenie diskrétneho fázového rozhrania

Napr. skupina metód **VLS** (= *vapor-liquid-solid*)



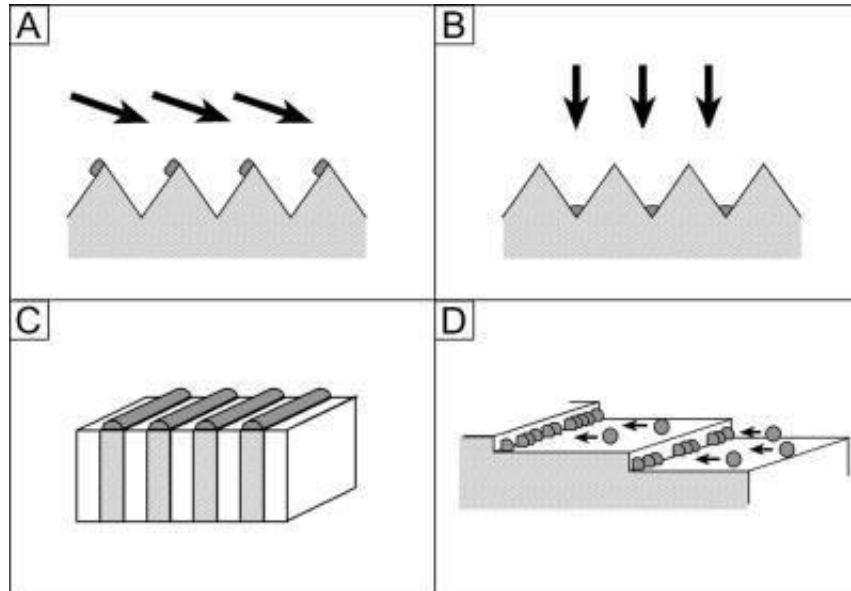
1. Tok materiálu z plynnej fázy
2. Chem. reakcia na rozhraní plyn-kvapalina
3. Difúzia naprieč kvapalinou
4. Zabudovanie atómov do kryštálovej mriežky



C. Šablónová syntéza (*template synthesis*)

- Šablóna slúži ako nosná kostra pre následný rast vlákien.
- Šablónu môže tvoriť v zásade ľubovoľná mikro/nano štruktúra
- Širokú triedu šablón tvoria litograficky pripravené nerovnosti na povrchu:

A. *Shadow evaporation*



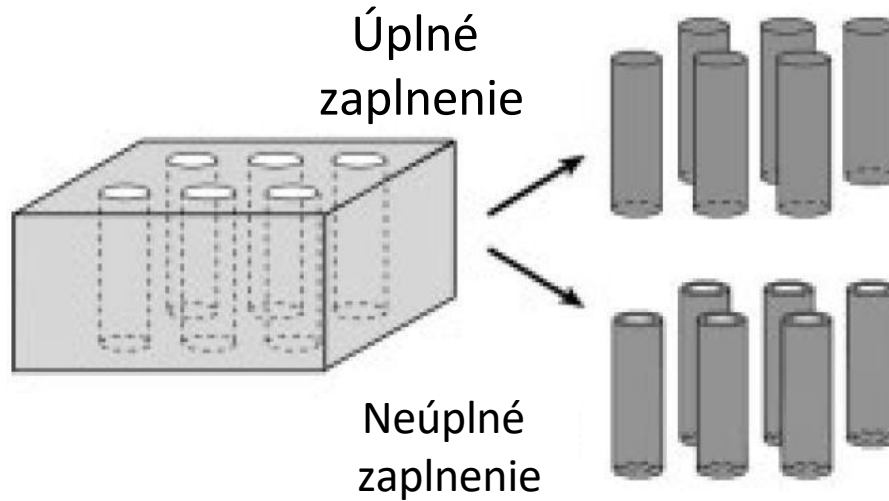
B. Depozícia
(plazmová,
galvanická...)
na
dne V-drážok

C. Depozícia na reze
multivrstvým filmom,
pripraveného napr. MBE

D. Využitie terasových
stupňov (schodov)

C. Šablónová syntéza II

- Ďalšiu triedu šablón predstavujú porézne membrány

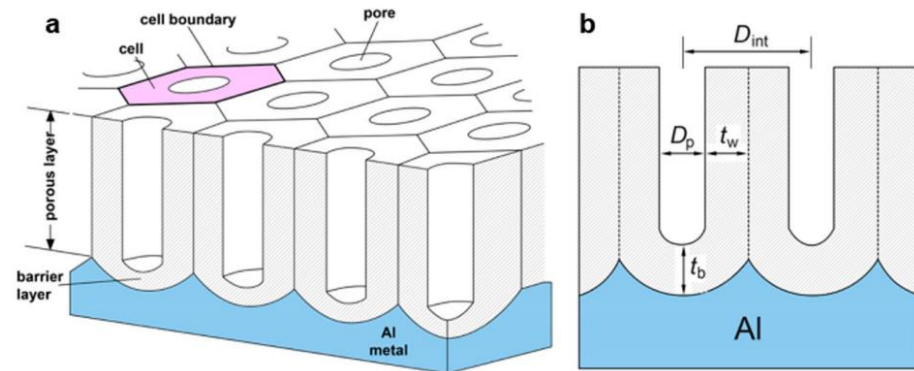


- Membrány:

- Korundové (Al_2O_3) vytvorené poréznou anodizáciou hliníkovej fólie

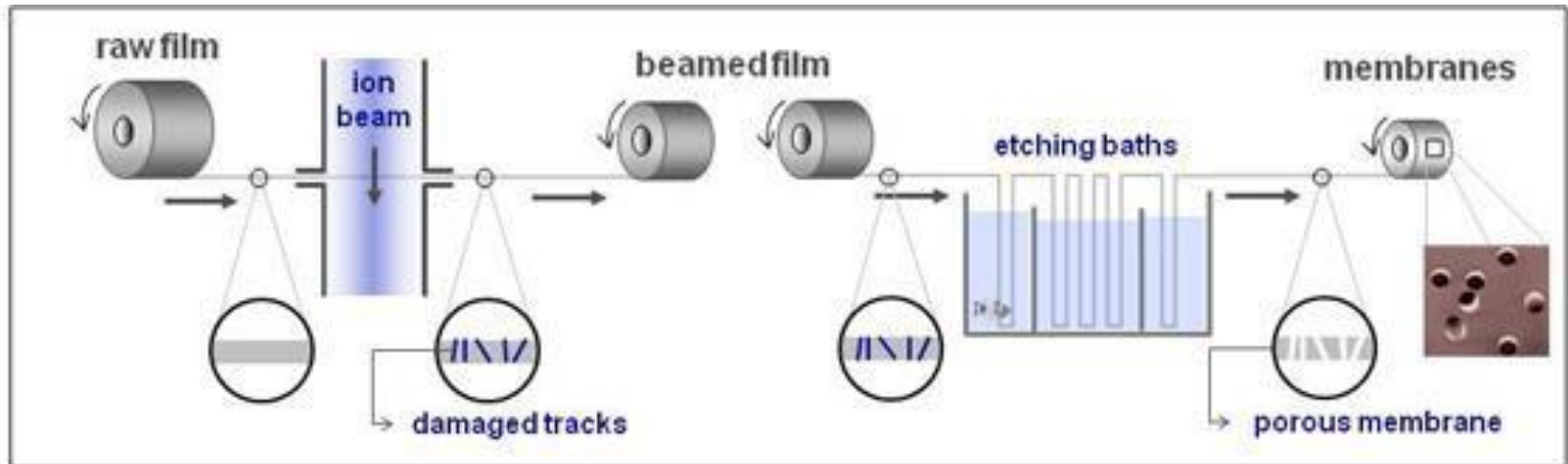
- Polymérne, s tzv. *track-etched channels*

The schematic structure of the a porous anodic alumina, b cross-sectional view of AAO where the pore diameter (D_p), interpore distance (D_{int}), pore wall thickness (t_w) and barrier layer thickness (t_b) are represented (Leet et al. Nat Mater. 2006;5:741–7)

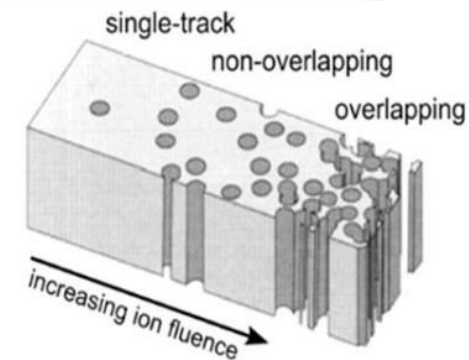


Track-etch membrány

- Polymérna fólia sa ožiari vysokoenergetickými ťažkými iónmi. Ich prelet vytvorí naprieč fóliou lineárne poruchy (*tracks*). Vhodne zvoleným následným chemickým leptaním je možné z týchto porúch vytvoriť malé, pravidelné póry.

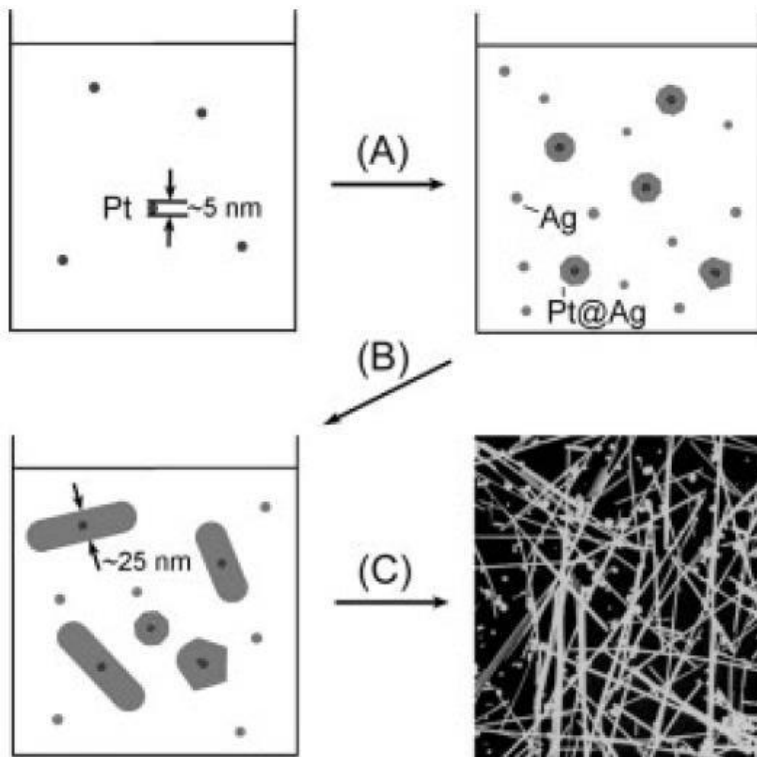


- Postup *track-etch* sa používa na vytvorenie náhodne rozložených cylindrických pórov, s hladkým povrchom a ostrými kontúrami.

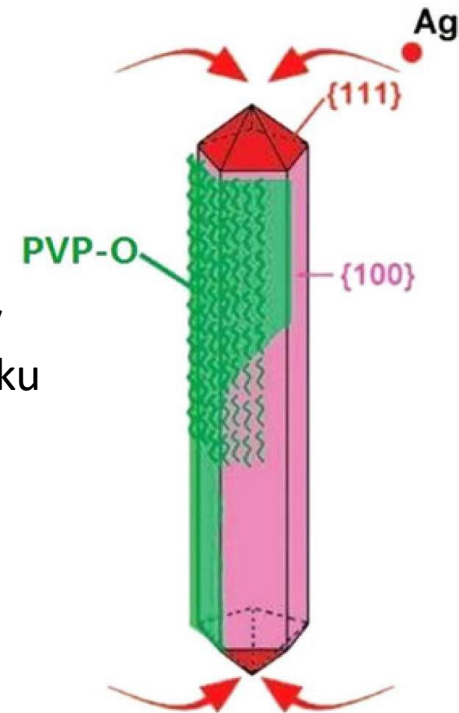


D. Chem. ovplyvnenie preferenčného smeru rastu

- Kinetika rastu sa pre jednotlivé kryštalografické steny líši (iné rozloženie atómov, iná voľná povrchová energia).
- Pasivačný (*capping*) reagent dokáže tento rozdiel zvýrazniť.

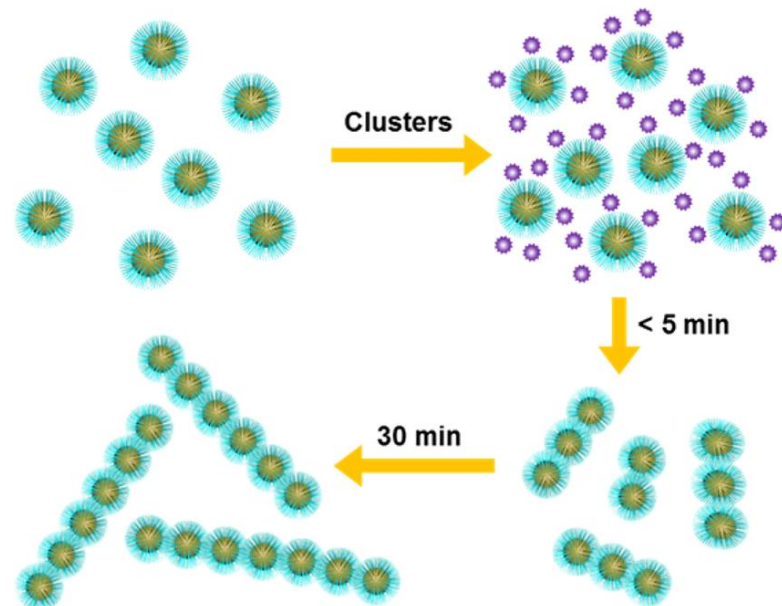
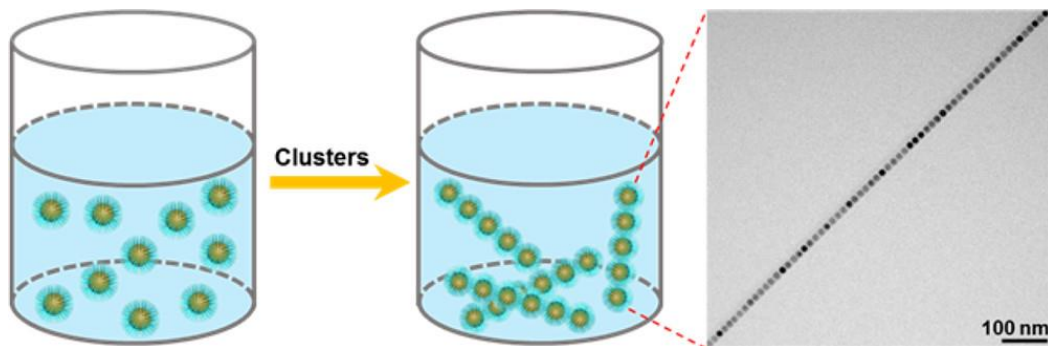


Ag nanovláčna z roztoku AgNO_3 a etylén glykolu. (polyalkoholový/polyolový proces). Nukleáciu v roztoku naštarujú Pt (alebo aj Ag) nanočastice. Prítomný PVP (polyvinylpyrrolidon) pasivuje {100}.



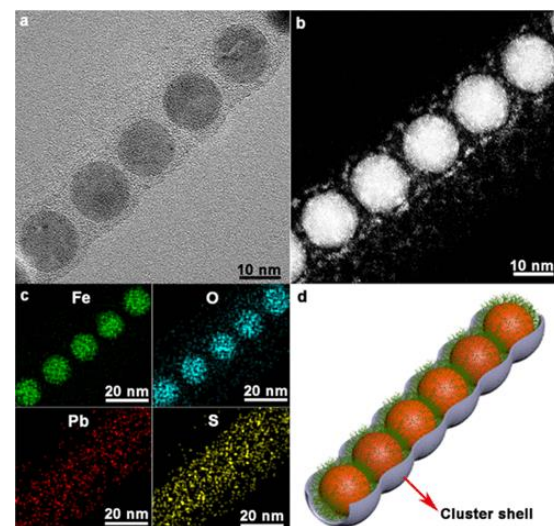
E. Samo-usporiadanie 0D nano-objektov

- assembling of isotropic spherical nanocrystals (NCs) into one-dimensional (1D) ordered superstructures
- bottom-up construction of 1D ordered NC superstructures



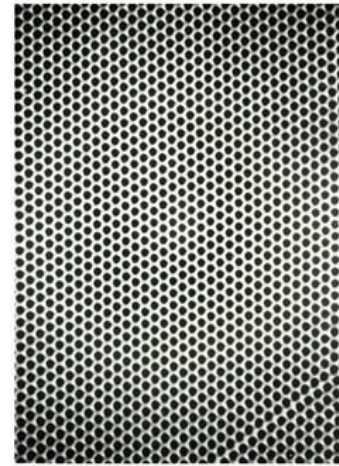
Schematic Illustration of the Self-Assembly Process of 1D NC Superlattice Chains in Solution in the Presence of Molecular Clusters

- utilization of molecular clusters to induce the anisotropic assembly of NCs in solution, yielding polymer-like, single-NC-wide linear chains comprising as many as ~ 1000 close-packed NCs

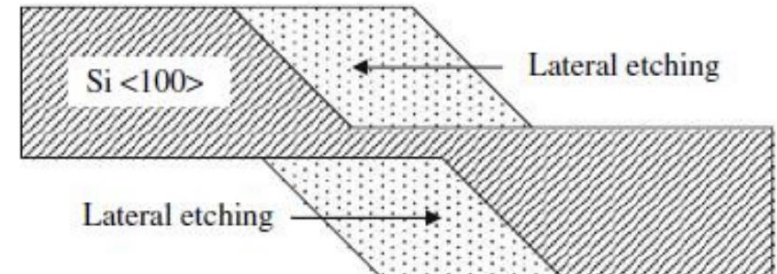


F. Zmenšenie rozmerov

1. Izotrópna uniaxiálna deformácia polykryštálických ale aj amorfných materiálov (napr. tepelné dĺženie sklenených vlákien; multi - nanokanálové sklá)



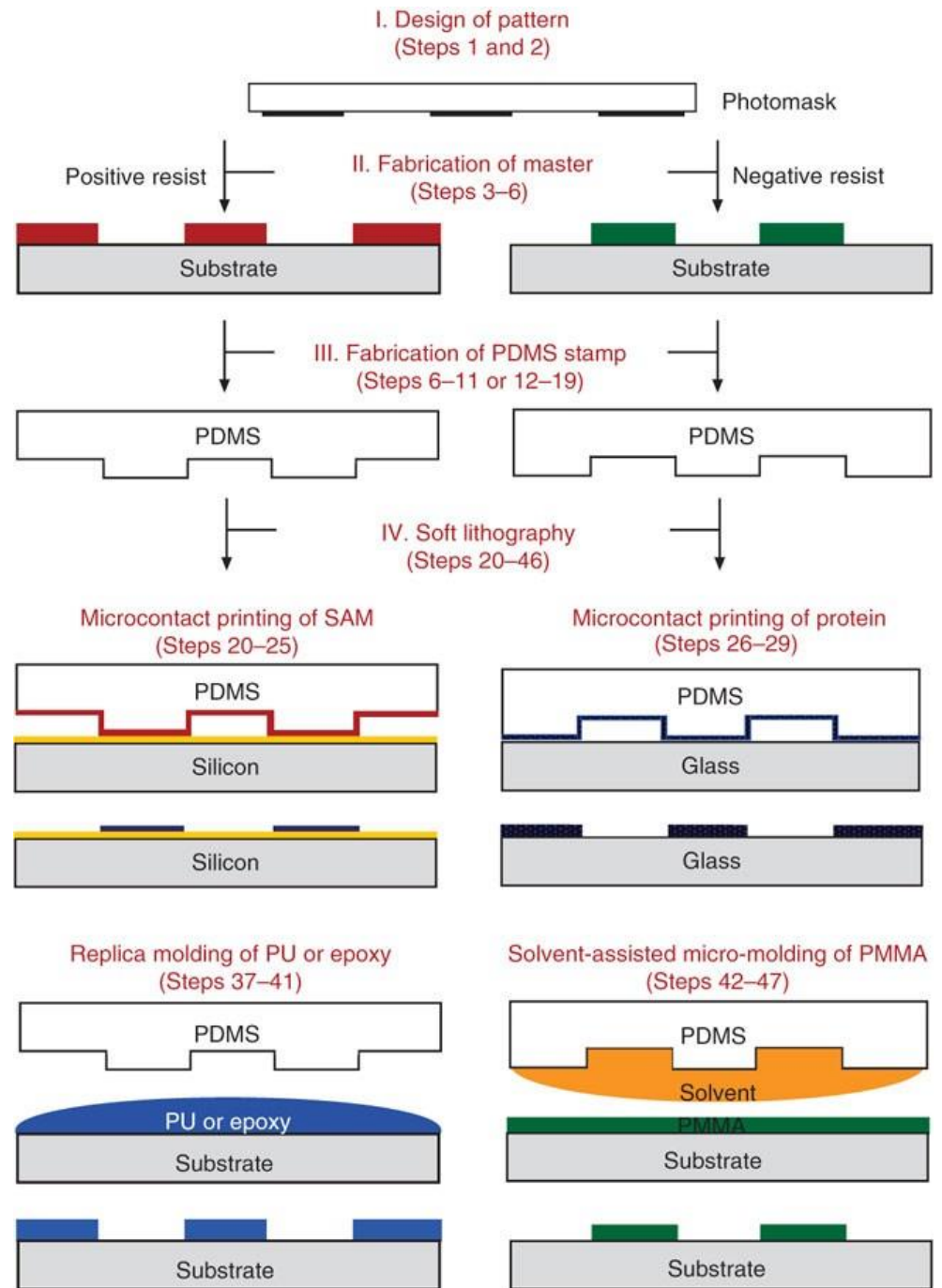
2. Anizotrópne leptanie – zárezy, vid' minulá prednáška, alebo V-drážky:



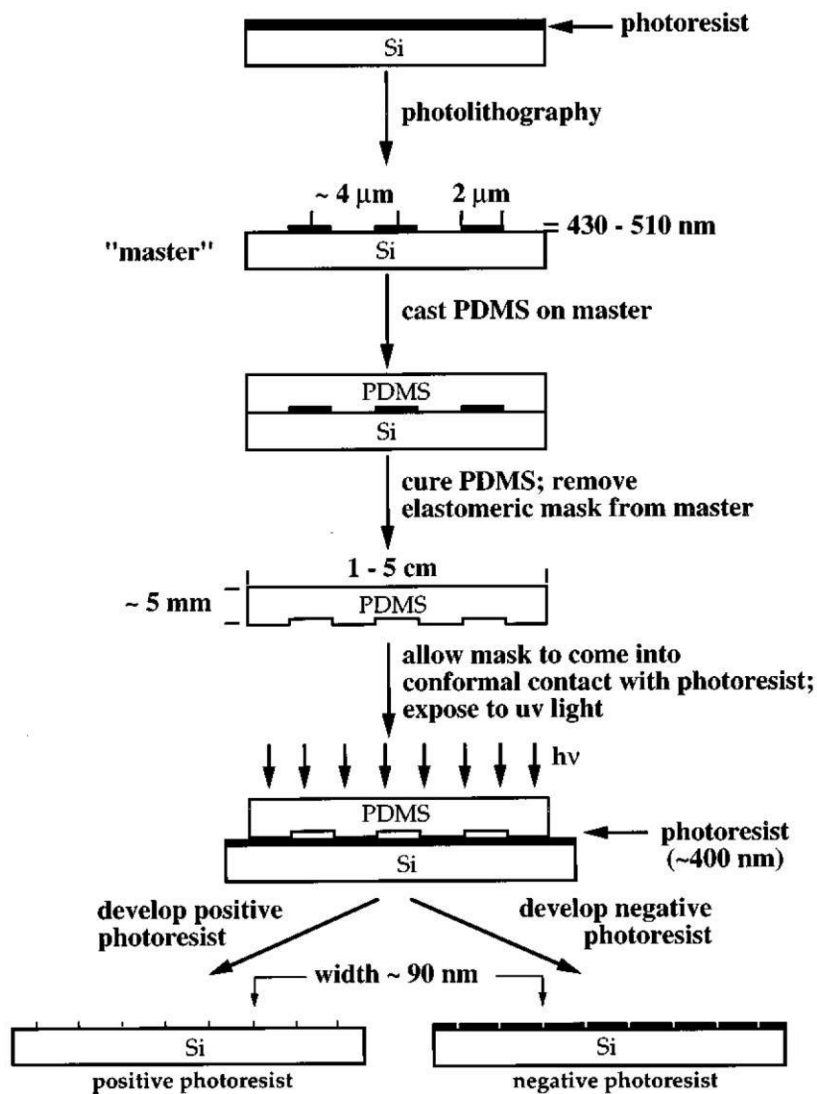
3. **Mäkká (soft) litografia** - z vhodného elastoméru (napr. PDMS - polydimetylsiloxán) vytvoríme *stamp* (razítko), na ktorý nadväzuje celá trieda procesov: *microcontact printing* (μ CP), *replica molding* (REM), *microtransfer molding*, *micromolding in capillary*, *solvent-assisted micromolding* (SAMIM), ***phase-shifting edge lithography***, *nanotransfer printing*, *decal transfer lithography*, *nanoskiving* atď.

F. Zmenšenie rozmerov

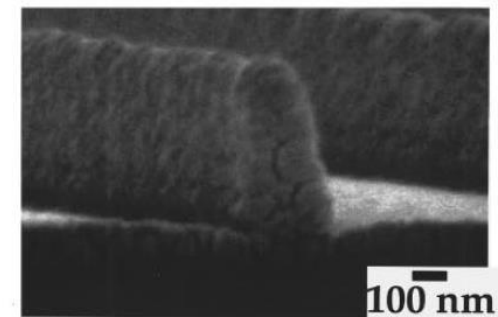
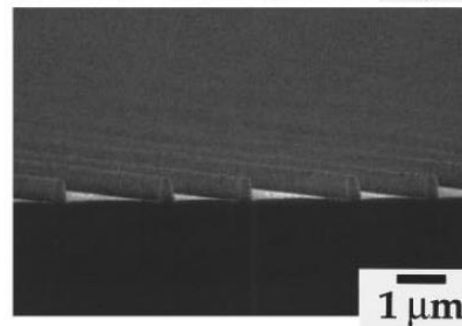
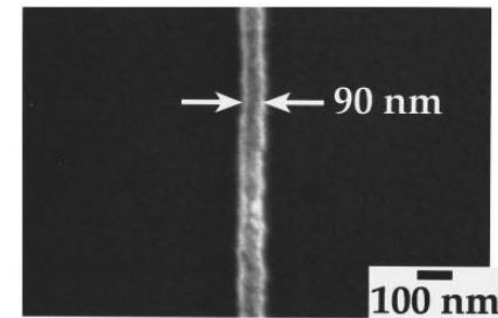
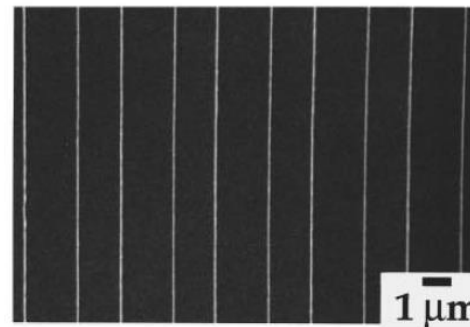
3. Mäkká (soft) litografia



Phase-shifting edge lithography

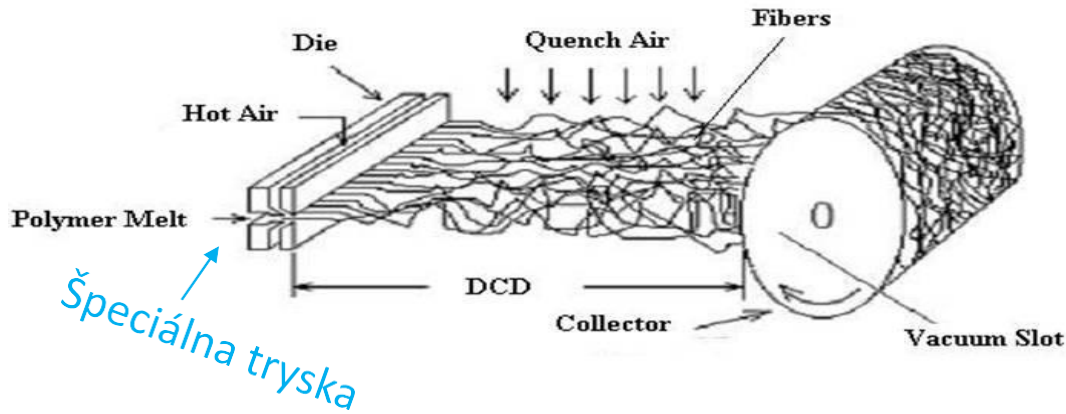


Rozdielna hrúbka transparentnej PDMS masky vytvorí na hranách fázový posun evanescentnej vlny. Tým sa vytvoria veľmi presne ohraničené oblasti s nízkou intenzitou svetla. PDMS maska sa fyzicky pritlačí na povrch fotorezistu.



Mikroskopické vlákna

- Dížením z taveniny (kov, sklo, polymér)
- Rozfukovanie z taveniny (*meltblown*)



- Limitované množstvo vhodných vláknotvorných materiálov
- Tepelnou úpravou (kalcináciou) je možné organické kovové polymérne vlákna (s prekurzormi) previesť na anorganické

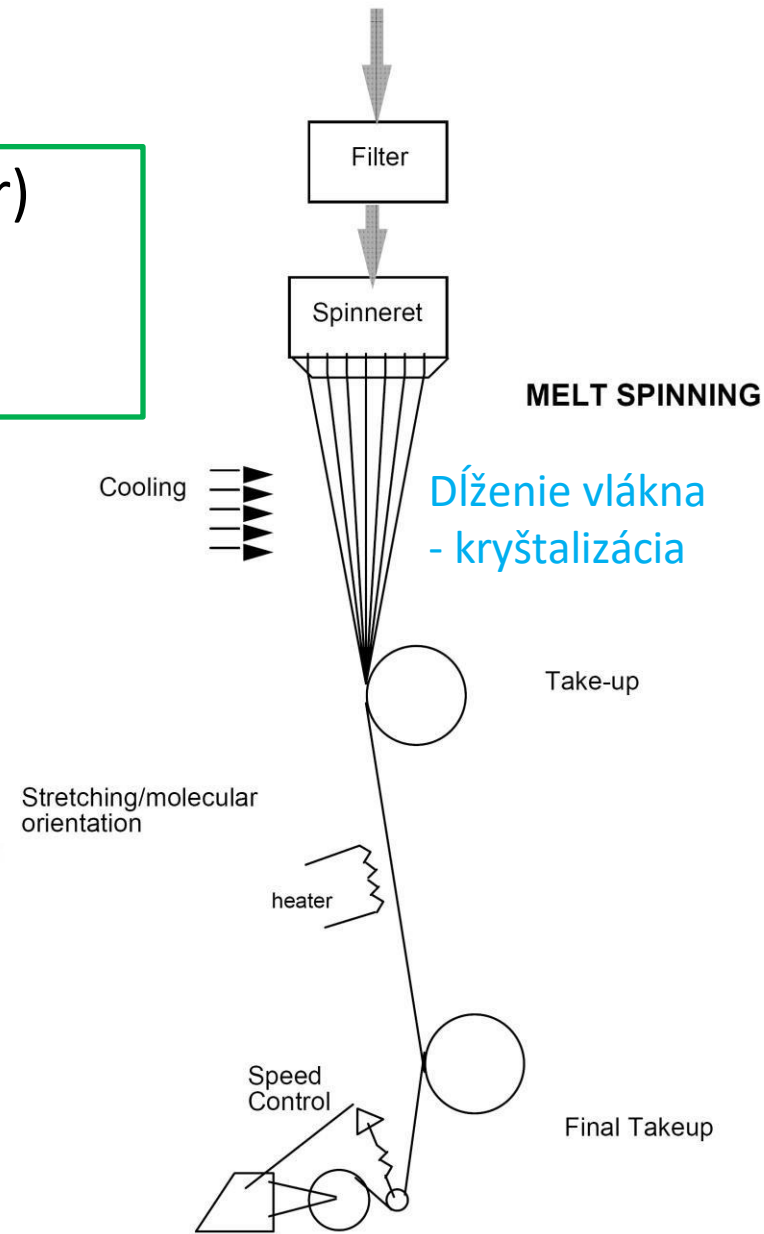
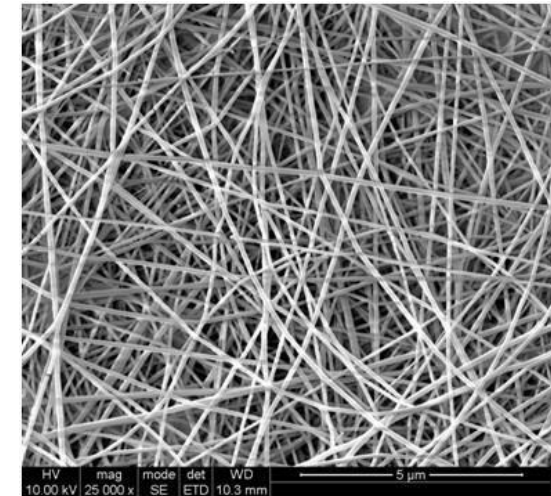
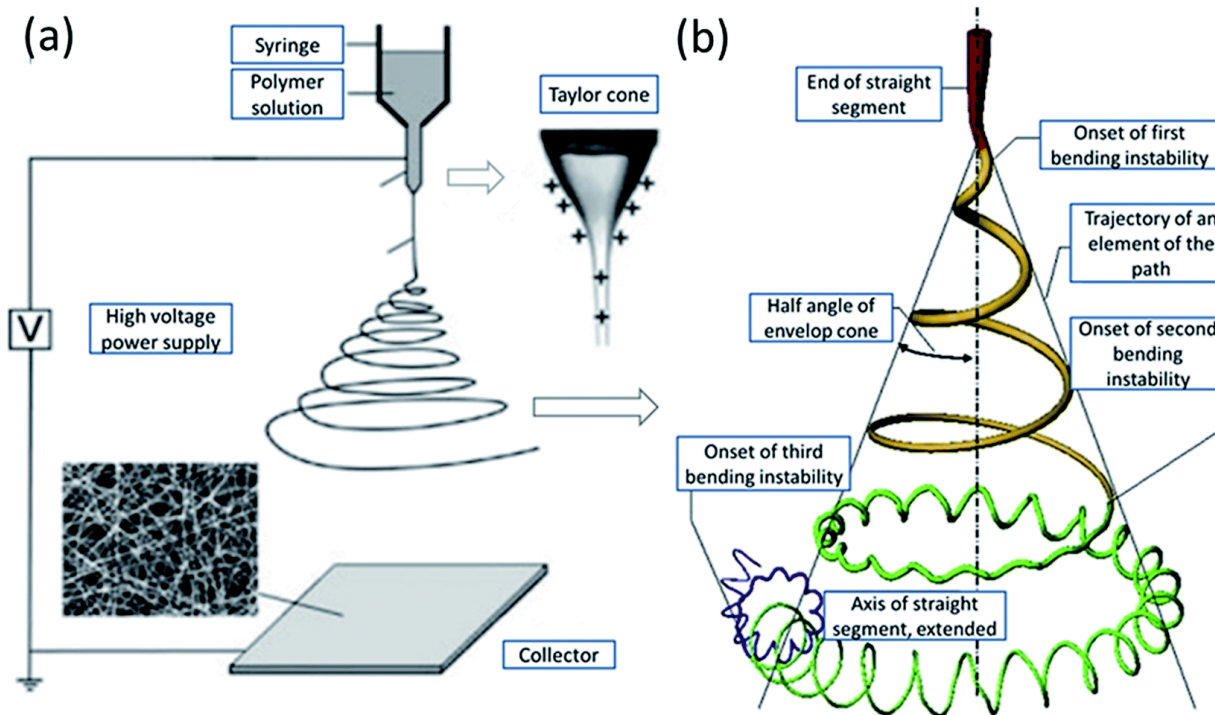


Figure 1.3 Sketch of Melt Spinning Process

Elektrozvlákňovanie - *electrospinning*

- 1900 J. F. Cooley

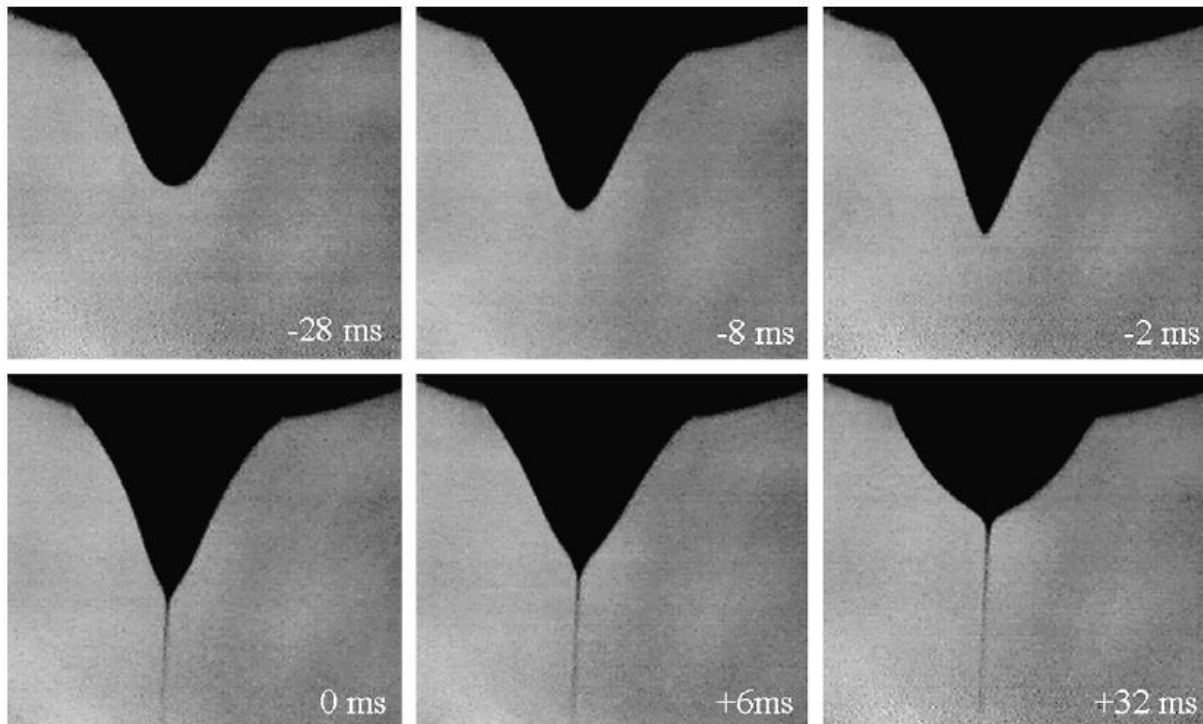
Elektrolyt tvorí vláknotvorná látka rozpustená vo vysoko prchavom rozpúšťadle. To sa z elektrostatického jetu okamžite odparí a vytvorí tak vlákno zo samotnej rozpustenej látky = **elektrozvlákňovanie**.



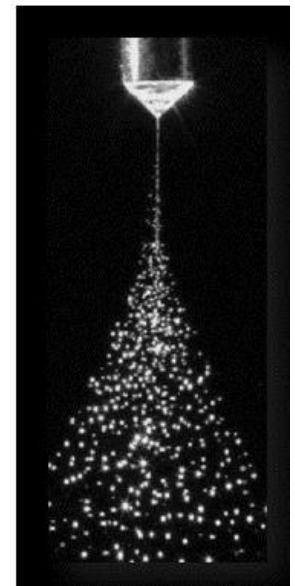
priemer vlákien ~ 50-1000 nm

Elektrostatická tryska

- Ak vystavíme kvapku elektricky vodivej kvapaliny elektrickému poľu, pôsobia na jej povrch dve významné sily:
 - Povrchové napätie, kt. sa snaží minimalizovať plochu voľného povrchu
 - Elektrické sily sa snažia urýchliť nabitú časticu v smere elektrického poľa.
- Tvar voľného povrchu kvapaliny sa začne meniť:



electrospraying



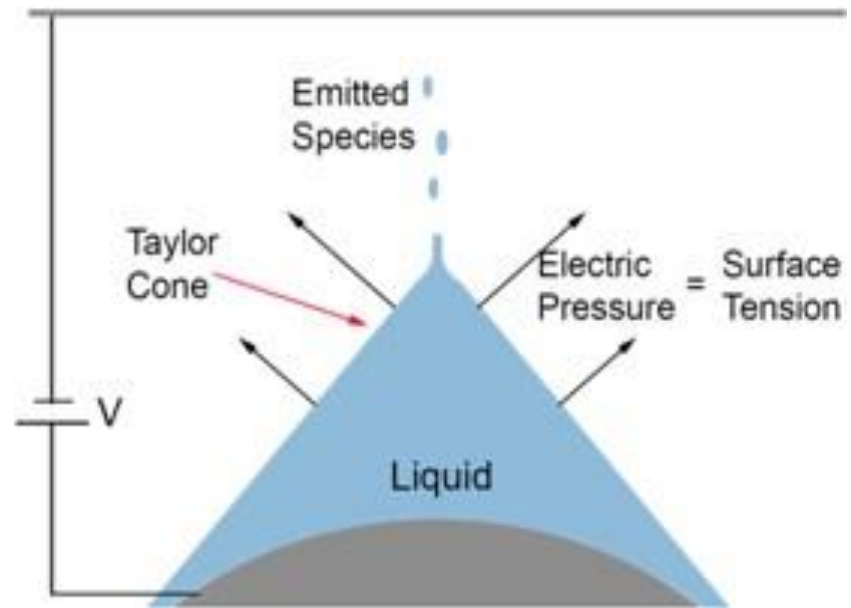
known since 1600 (William Gilbert)

Taylorov kužel / *Taylor cone*

1964 Sir Geoffrey Taylor

Predpoklady:

- Hladina kvapaliny tvorí ekvipotenciálny povrch
- Riešenie je stacionárne

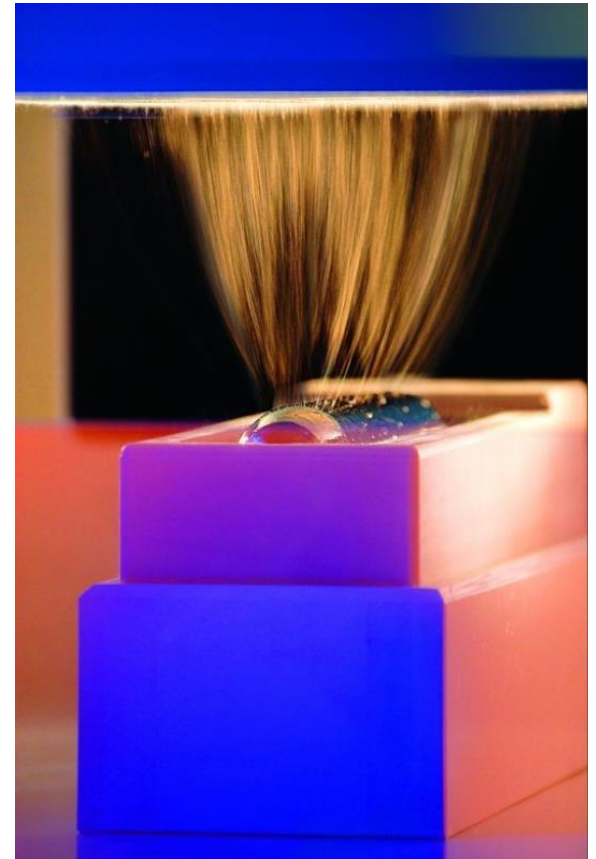
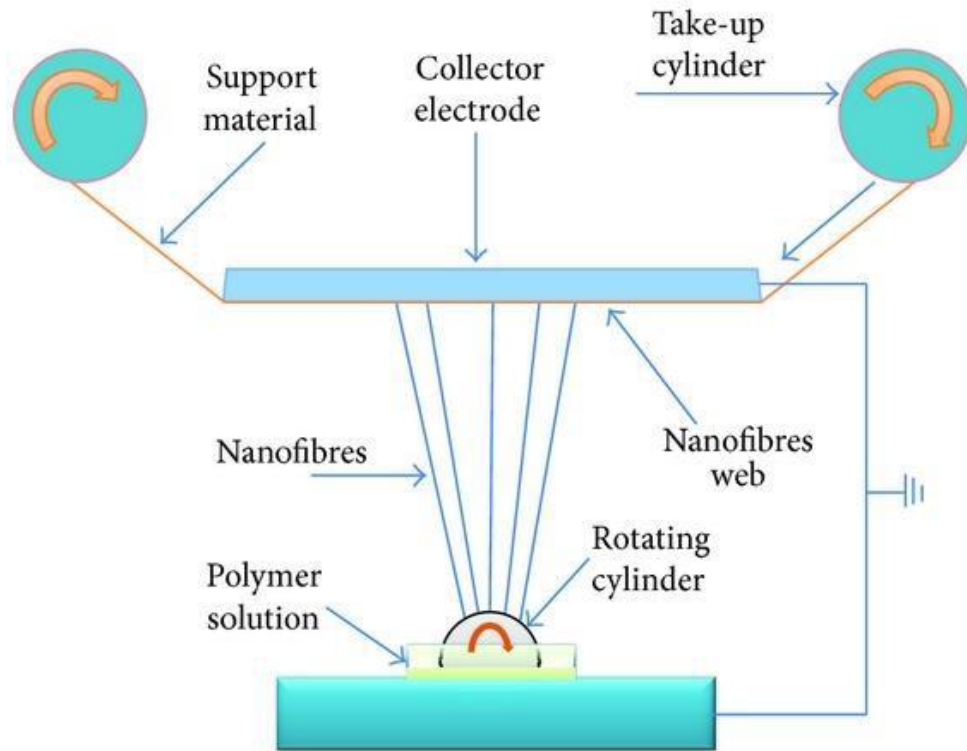


Výsledok:

- Tvar elektricky namáhanej kvapky je možné vyjadriť rovnicou pre rotačný hyperboloid
- Ak sa vrcholový pol-uhol = 49.3° vznikne vo vrchole singularita (hyperboloid = kužel)
- Presnejší fyzikálny výpočet dáva o niečo menší uhol.

Elektrozvlákňovanie z voľnej hladiny

- Tryskové konfigurácie sú pomalé, náročné na údržbu a priestor
- Tým prof. Oldřicha Jirsáka z Technické univerzity v Liberci + Elmarco = Nanospider™



Faktory ovplyvňujúce tvorbu vlákien

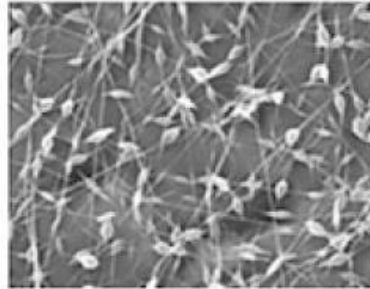
- **Morfológia povrchu**
 - Vlákna sú typicky hladké
 - Porézne vlákna = prirýchle odparovanie, zvlákňovanie vo vlhkom prostredí, fázová separácia pri zmesiach látok.
- **Viskozita**
 - Pri nízkej viskozite je ťažké vyrobiť spojité vlákno
 - Vysoká viskozita sťažuje vznik Taylorovho kužeľa
- **Molekulárna hmotnosť**
 - Látky v vyššou mol. hm. tvoria krajšie vlákna
- **Elektrická vodivosť roztoku**
 - Vo všeobecnosti platí vyššia vodivosť = tenšie vlákna
- **Povrchové napätie roztoku**
 - Definuje tzv. elektrosvláknovacie okno pre tvorbu hladkých vlákien
- **Amplitúda napätia, vzdialenosť elektród**
 - Vplyv na hrúbku vlákien / komplexná závislosť
- **Tvar kolektorov**
 - Určujú smer usporiadania vytvorených vlákien

Koncentrácia roztoku

1.



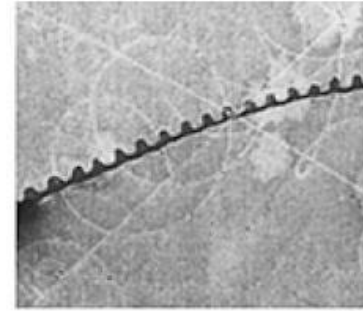
2.



3.



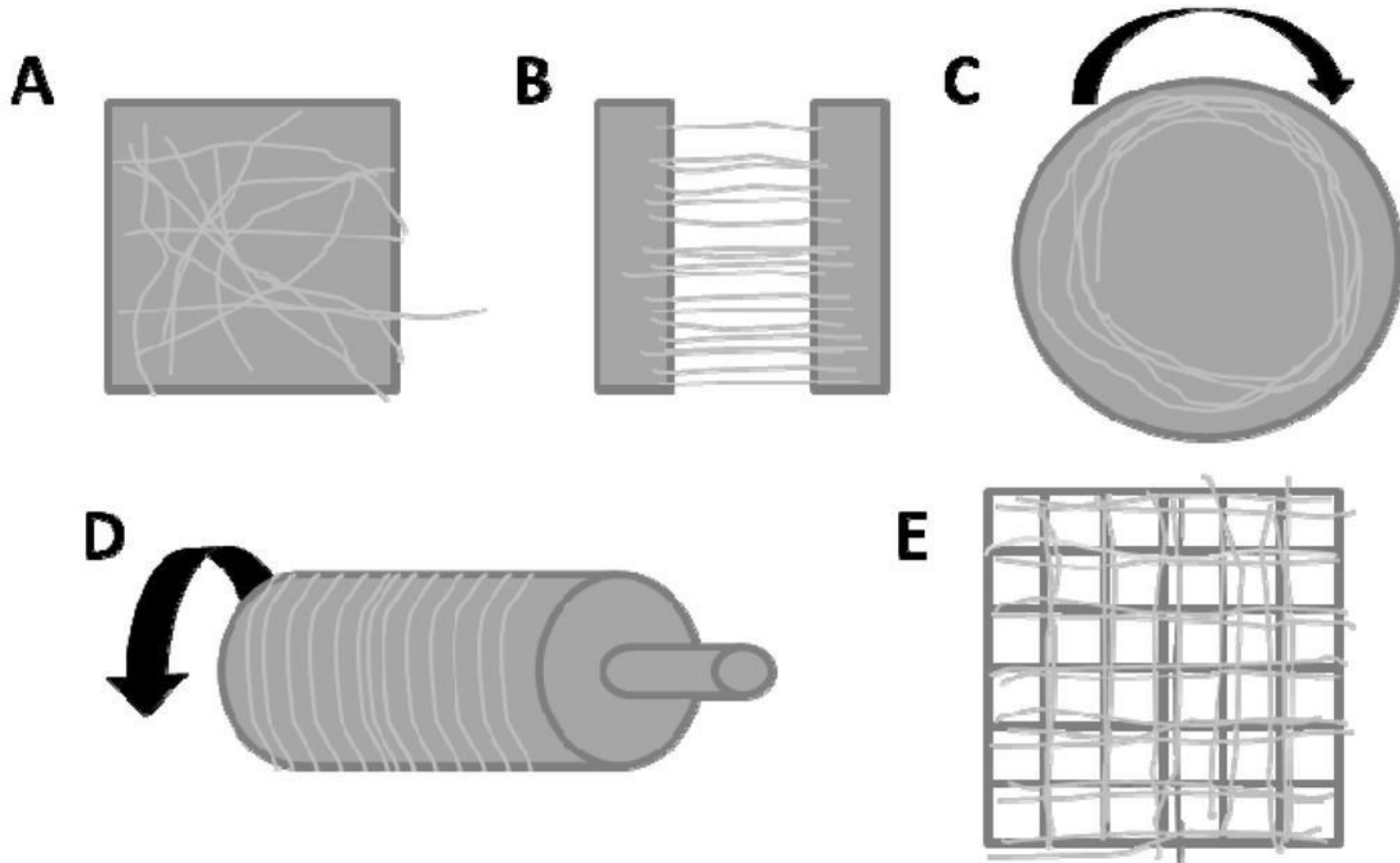
4.



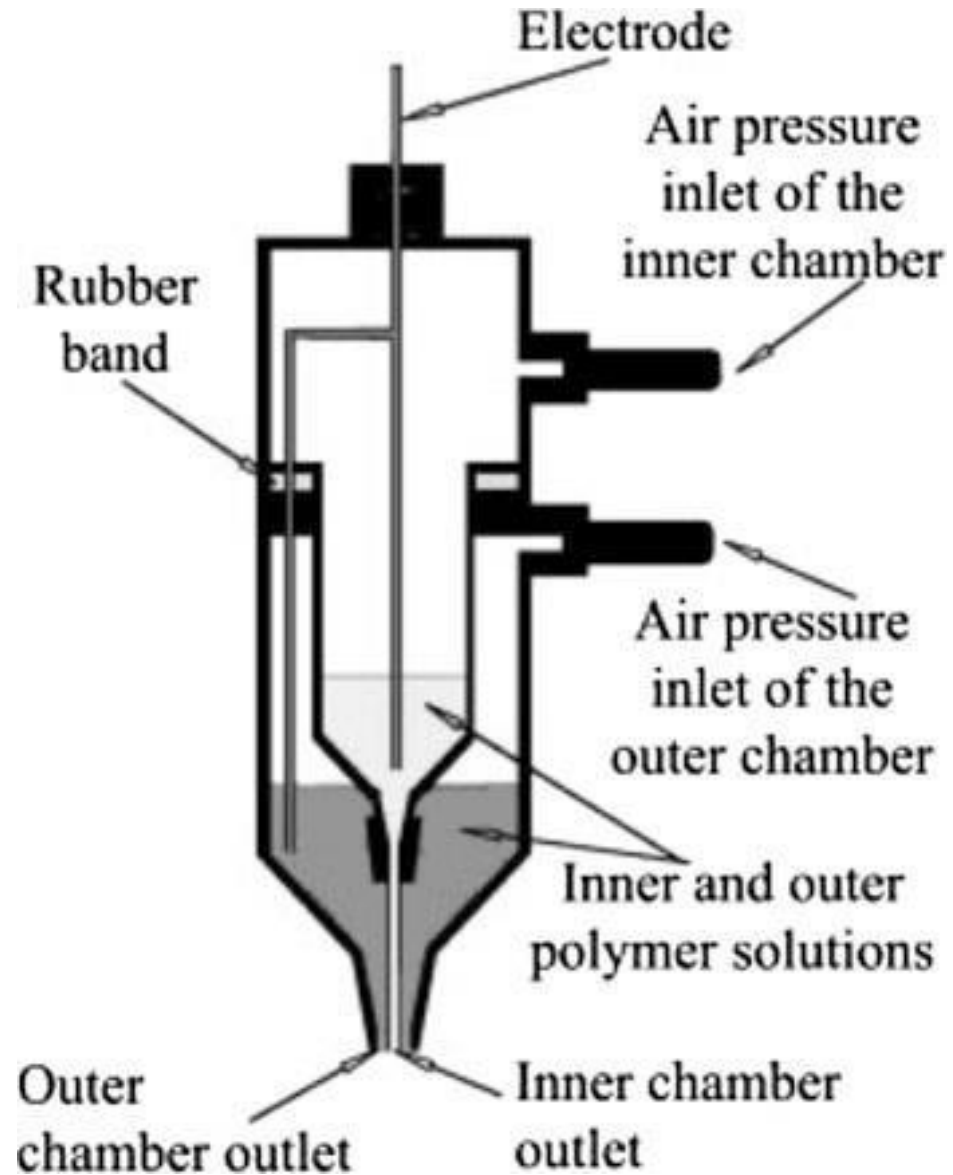
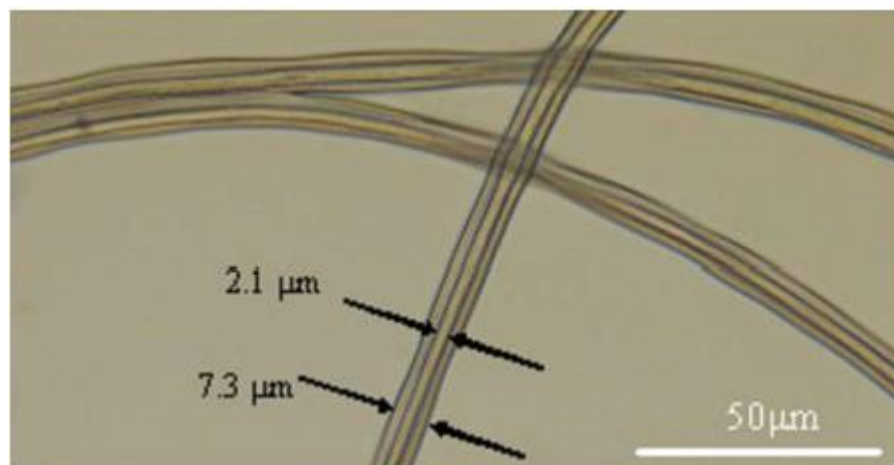
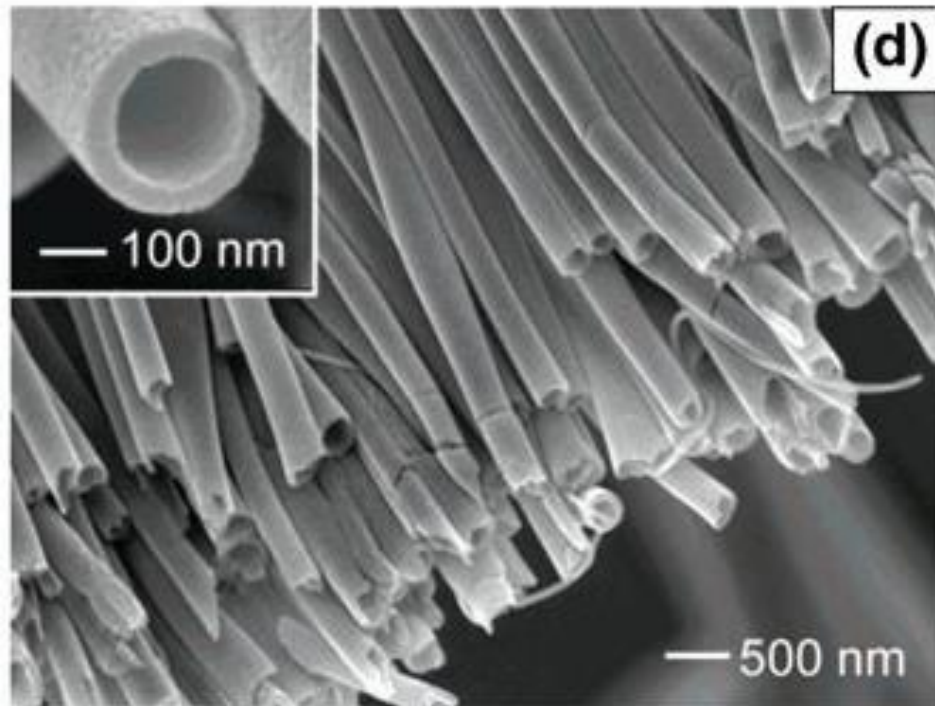
1. Príliš malá koncentrácia vedie na *elektrospraying* a tvorbu polymérnych mikro (nano) častíc
2. Vyššia koncentrácia vedie k zmesi perličiek a vlákien
3. Správna koncentrácia vytvára hladké, pravidelné nanovlákná
4. Príliš vysoká koncentrácia vedie k tvorbe hrubých, skrúteným pásikov (*microribbons*)

Kolektory – rôzne geometrie

(A) Statická platňa/kvapalina; (B) paralelené elektródy; (C) rotujúci disk; (D) rotujúci valec; (E) mriežka.



Duté/bikomponentné vlákna



Doporučená literatura

Zhenyu Li, Ce Wang: *One-Dimensional Nanostructures*

Joachim H. Wendorff et al.: *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*