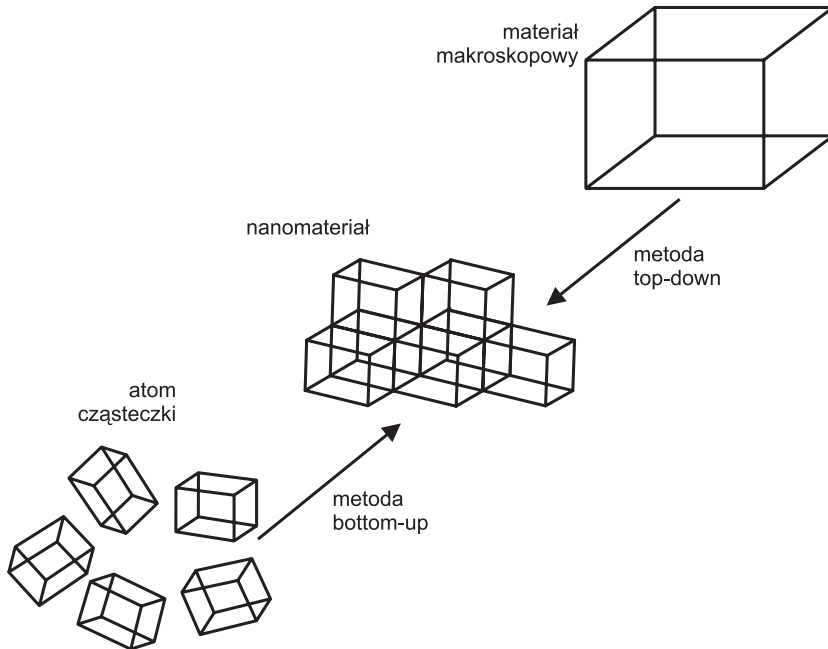


2. Podział metod wytwarzania nanomateriałów

Metody wytwarzania nanomateriałów można podzielić na metody bottom-up, czyli budowanie od podstaw atom po atomie, oraz metody top-down, czyli redukowanie wymiarów wyjściowych, zazwyczaj mikrometrycznych, do rozmiarów nanometrycznych (rys. 6).



Rys. 6. Metody top-down i bottom-up [10]

W metodach bottom-up materiałem wyjściowym mogą być atomy, molekuly lub nanocząstki. Procesy te są dość skomplikowane, ponieważ warunki wytwarzania muszą zostać dobrane w taki sposób, aby budulec łączył się, tworząc nanomateriał. Procesy bottom-up można przyporządkować do dwóch grup: syntezy chemicznej i procesów osadzania oraz wzrostu warstw. Do pierwszej grupy należą: metoda zol-żel, osadzanie

elektrochemiczne, strącanie z roztworów, chemiczna redukcja, metoda mikroemulsyjna oraz metoda hydrotermalna. Druga grupa procesów bottom-up obejmuje procesy osadzania z fazy gazowej, takie jak: *Chemical Vapour Deposition* (CVD), *Physical Vapour Deposition* (PVD), *Pulsed Laser Deposition* (PLD), *Atomic Layer Deposition* (ALD) oraz *Molecular Beam Epitaxy* (MBE).

Metody top-down opierają się na generowaniu nanostruktur w makroskopowym ciele stałym i dlatego należą do procesów łatwiejszych w kontroli. Procesy top-down obejmują większość procesów przetwarzania ciał stałych, takich jak: mielenie, cięcie, skrawanie, walcowanie na zimno, skręcanie pod wysokim ciśnieniem, cykliczne wyciskanie ściskające oraz wyciskanie hydrostatyczne.

3. Procesy top-down stosowane do produkcji nanomateriałów

Metody top-down, tak jak już wspomniano, są to metody polegające na zmniejszeniu wymiarów ziaren do wielkości nanometrycznych. Należą do nich procesy mielenia, wśród których możemy wyróżnić: procesy mechanicznej syntezy, mechanicznego stopowania, reaktywnego mielenia i wysokoenergetycznego rozdrabniania. W grupie procesów top-down znajduje się także litografia oraz procesy intensywnego odkształcenia plastycznego. Najpopularniejszymi metodami są przeciskanie w kanale kątowym (*Equal Channel Angular Pressing* – ECAP), walcowanie pakietowe (*Acumulative Roll Bonding* – ARB) czy metoda skręcania pod wysokim ciśnieniem (*High Pressure Torsion* – HPT). Zmianę wielkości ziaren w warstwie wierzchniej materiału można uzyskać m.in. w procesach kulowania i laserowego odkształcania LSP (*Laser Shot Peening*).

W niniejszym rozdziale omówione zostaną tylko wybrane metody top-down jako przykłady otrzymywania nanomateriałów.

3.1. Mechaniczna synteza

Metoda mechanicznej syntezy ma dwa zastosowania: w mechanicznym rozdrabnianiu (*Mechanical Synthesis* – MS) oraz mechanicznym stopowaniu (*Mechanical Alloying* – MA). W przypadku mielenia proszków w celu zmniejszenia ziarna mówimy o mechanicznej syntezie MS, dlatego też w dalszej części niniejszego opracowania używana będzie taka właśnie nazwa. Proces mechanicznej syntezy polega na rozdrobieniu ziaren w młynach kulowych przez wygenerowanie dużej liczby defektów. Rozdrobienie zachodzi w wyniku dużych odkształceń plastycznych. Dodatkowo w procesie może dochodzić do dyfuzji, czego skutkiem jest zmiana składu chemicznego. Przez wprowadzenie naprężeń do materiału następuje jego pękanie (kruszenie) i równocześnie odsłanianie nowych powierzchni cząstek. Na powstających powierzchniach styku zachodzą procesy dyfuzyjne, w wyniku których dochodzi do tworzenia się nowej struktury. Proces mechanicznej syntezy może być prowadzony w atmosferze ochronnej (argon lub hel), która zapobiega utlenieniu odsłoniętych powierzchni. Zachodzące

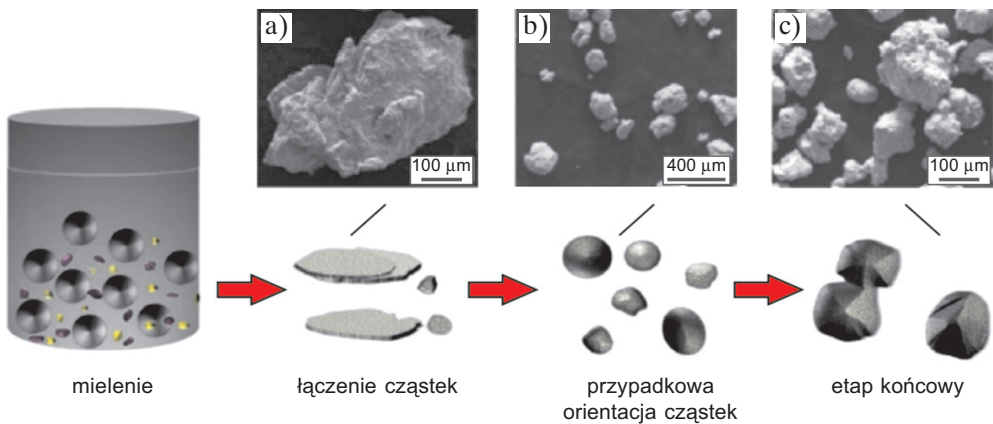
procesy powodują utratę stabilności struktury materiału wyjściowego, w wyniku czego możemy otrzymać: roztwory stałe, fazy międzymetaliczne, mieszaninę składników czy też materiał amorficzny.

Cały proces przebiega w stanie stałym, a w czasie jego trwania może zmienić się skład chemiczny i/lub mikrostruktura mielonego materiału.

Tym, co wyróżnia proces mechanicznej syntezy od innych procesów mielenia, jest następowanie po sobie procesów kruszenia i łączenia rozdrobnionych cząstek.

Proces MS można podzielić na pięć etapów:

- 1) początkowy,
- 2) łączenia cząstek,
- 3) tworzenia cząstek równoosiowych,
- 4) przypadkowej orientacji łączenia cząstek,
- 5) końcowy (rys. 7).



Rys. 7. Schemat zmian struktury stopu Ti50Fe50 w czasie etapów MS: a) łączenie cząstek; b) przypadkowa orientacja łączenia cząstek; c) końcowy.

Opracowanie własne na podstawie [11]

Na pierwszym etapie, zwanym początkowym, powstają cząstki zarówno większe, jak i mniejsze od cząstek proszków wyjściowych. W strukturze większych cząstek obserwuje się budowę warstwową, przy czym warstwy mają grubość 1–2 średnic wyjściowych ziaren. Są to cząstki silnie odkształcone plastycznie. Mniejsze cząstki zwykle pozostają nienaruszone. Rozkład twardości cząstek w mielonym materiale jest zatem bardzo duży.

Na etapie łączenia cząstek zachodzą głównie procesy tarcowego zgrzewania. Następuje wzrost liczby dużych ziaren proszku o strukturze warstwowej. Na tym etapie obserwuje się wzrost twardości mielonego materiału.

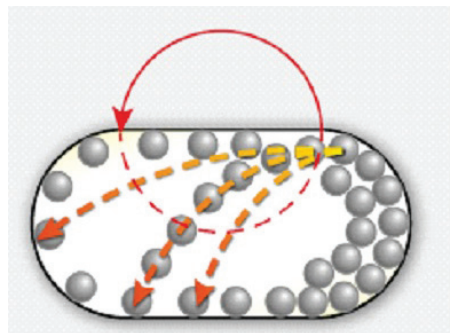
Na kolejnym etapie następuje dalsze umacnianie się mielonego materiału. Duże cząstki ulegają kruszeniu na kulach i na ściankach młyna i w wyniku mielenia powstają cząstki równoosiowe.

Innym popularnym młynem stosowanym w metodzie MS jest planetarny młyn kulowy (określany jako pulverisette), w którym może być mielonych jednocześnie kilkaset gramów proszku.

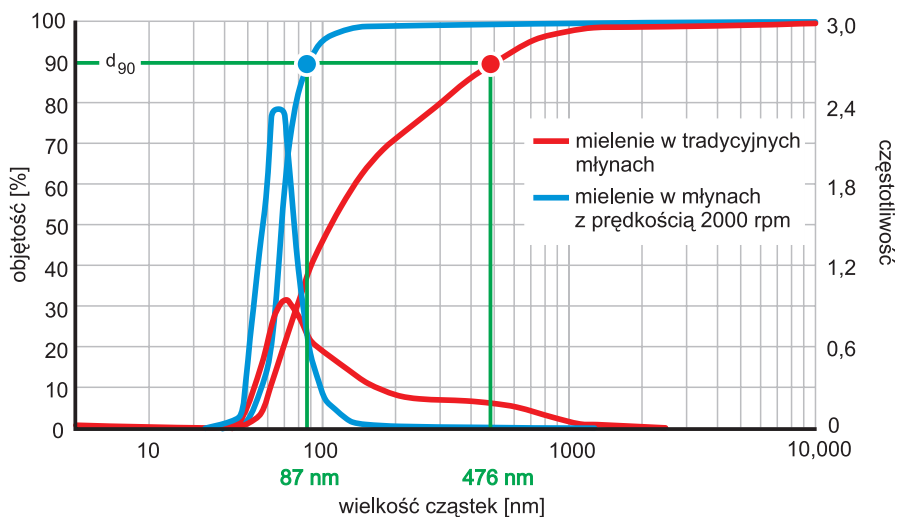
Pojemniki młyna umieszczone są na obrotowej tarczy nośnej, a specjalny mechanizm napędowy powoduje, że obracają się wokół własnych osi. Siły odśrodkowe wytwarzane przez pojemniki obracające się wokół własnej osi oraz wytwarzane przez obracającą się tarczę nośną działają zarówno na mielony materiał, jak i mielniki. Ponieważ pojemniki i tarcza podtrzymująca obracają się w przeciwnych kierunkach, siły odśrodkowe działają naprzemiennie w zgodnych i przeciwnych kierunkach.

Konwencjonalny młyn kulowy typu attitor (rys. 11) składa się z obrotowego poziomego bębna z wałem i kulami, głównie stalowymi. Mający poprzeczne ramiona wał obraca się z prędkością ponad 100 obr/min, co powoduje przemieszczanie się kul, a tym samym mielenie materiału. Urządzenie to zapewnia otrzymywanie wysokiej jakości proszków o niewielkim rozrzucie w wielkości cząstek.

Młyny obrotowo-wibracyjne (rys. 12) należą do młynów wibracyjnych o niskiej częstotliwości drgań – poniżej 16 Hz, których komory oprócz ruchu drgającego wykonują ruch obrotowy. Zaletą tych młynów jest bardzo efektywny proces mielenia, spowodowany wylimitowaniem w komorze mielenia stref o mniejszej aktywności kul, ponadto młyn ten charakteryzuje szeroki zakres regulacji parametrów procesu mielenia. Nowoczesnym młynem jest młyn typu emax firmy Retsch. Przeznaczony jest on głównie do mielenia, z wysoką energią, proszków o wielkości nanometrycznej. Maksymalna prędkość obrotowa młyna tego typu wynosi 2000 obr/min, a innowacyjna konstrukcja pojemnika zapewnia bardzo efektywną redukcję rozmiaru cząstek dzięki ich odkształcaniu, kruszeniu i zgrzewaniu tarciovemu (rys. 13).



Rys. 12. Młyn obrotowo-wibracyjny wraz ze schematem ruchu mielników w pojemniku młyna [13]



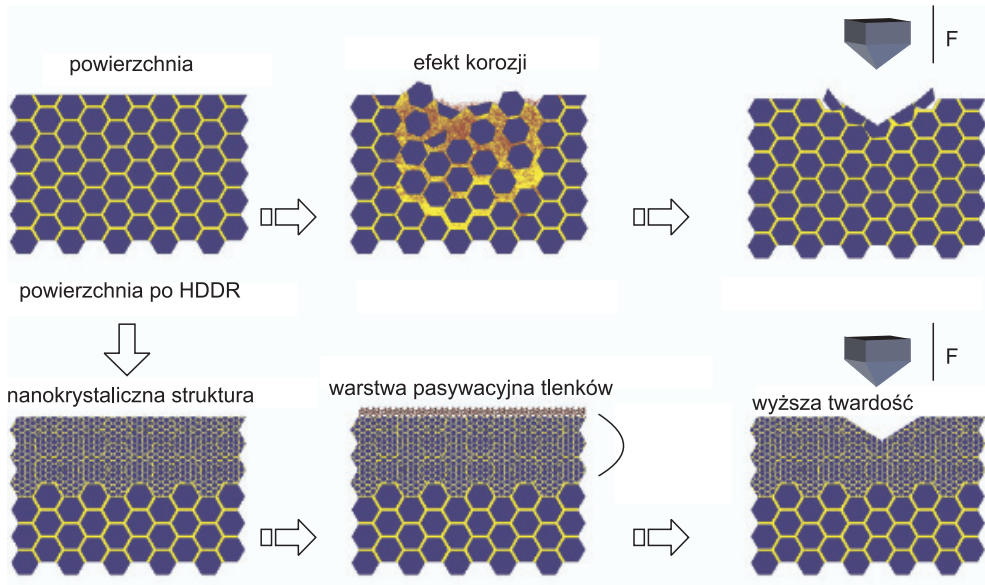
Rys. 13. Zależność wielkości cząstek mielonego materiału od rodzaju młyna.
Opracowanie własne na podstawie [13]

Podstawową różnicą w działaniu młynów kulowych jest sposób nadawania energii kulom. W młynach attitor głównym procesem działającym na materiał w trakcie mielenia jest zgrzewanie tarcowe, a materiał wytworzony w takim urządzeniu cechuje się kulistym kształtem i niskim rozrzutem wielkości ziaren. W młynach wibracyjnych ruch wykonywany jest w trzech kierunkach opisywanych zmiennymi: prędkością wibracji, amplitudą drgań w poziomie i amplitudą drgań w pionie. Młyny wibracyjne cechują się stosunkowo niską wydajnością, ale umożliwiają wytworzenie silnie rozdrobnionego produktu.

W młynach planetarnych powstała w wyniku rotacji kul siła odśrodkowa nadaje im prędkość liniową znacznie przekraczającą tę osiąganą w młynach wibracyjnych. Umożliwia to wysokie rozdrobnienie proszków w relatywnie krótkim czasie. W doborze odpowiedniego typu urządzenia powinny zostać uwzględnione głównie: rodzaj wytwarzanego produktu oraz ilościowe „zapotrzebowanie” na ten produkt.

W procesie MS przy doborze młyna należy uwzględnić materiał, z jakiego jest on wykonany. Najczęściej komory młynów wykonuje się ze stali narzędziowej. Duża energia kinetyczna osiągnięta przez kule oraz wysoka częstotliwość uderzeń w ściany młyna prowadzi do ścierania się materiału wewnętrznego, z którego wykonany jest młyn. Powoduje to pojawianie się zanieczyszczeń w materiale mielonym. Dlatego bardzo często wnętrze młyna wykonane jest z materiałów o niskiej ścieralności, takich jak ZrO_2 czy Al_2O_3 . Mając na uwadze „przechodzenie” materiału wyłożenia do mielonego materiału, należy tak go dobierać, aby ewentualne zanieczyszczenia miały jak najmniejszy negatywny wpływ na właściwości mielonego proszku.

Metoda ta głównie stosowana jest do wytwarzania proszków, może być także wykorzystana do modyfikacji warstwy wierzchniej magnesów na bazie Nd-Fe-B. W wyniku kontrolowanego procesu HDDR J. Zeng i współautorzy [29] uzyskali na głębokości 50 μm nanometryczną warstwę na spiekonym stopie $\text{Nd}_{24,26}\text{Pr}_{5,97}\text{Dy}_{0,16}\text{Fe}_{67,37}\text{Al}_{0,28}\text{Zr}_{0,14}\text{Ga}_{0,15}\text{Cu}_{0,09}\text{B}_{0,93}$ (rys. 20).



Rys. 20. Sposób modyfikacji warstwy wierzchniej w procesie HDDR.
Opracowanie własne na podstawie [29]

3.4. Litografia

Kolejnymi metodami top-down wytwarzania nanostruktur są metody litografii. Zastosowanie znalazły one głównie w procesach wytwarzania układów scalonych na podłożu krzemowym, elementów urządzeń optoelektronicznych, układów do zapisu danych oraz w przemyśle półprzewodnikowym.

Różny rodzaj stosowanego promieniowania w procesach litografii wpływa głównie na odtwarzalność poszczególnych elementów, wydajność procesu, a także zdolność rozdzielczą. Zdolność rozdzielcza metod litografii mieści się w zakresie od kilkuset nanometrów w przypadku metod wykorzystujących promieniowanie UV do kilku nanometrów w przypadku zastosowania wiązki elektronów.

Specyfikacja wybranych technik litografii została przedstawiona w tabeli 2.

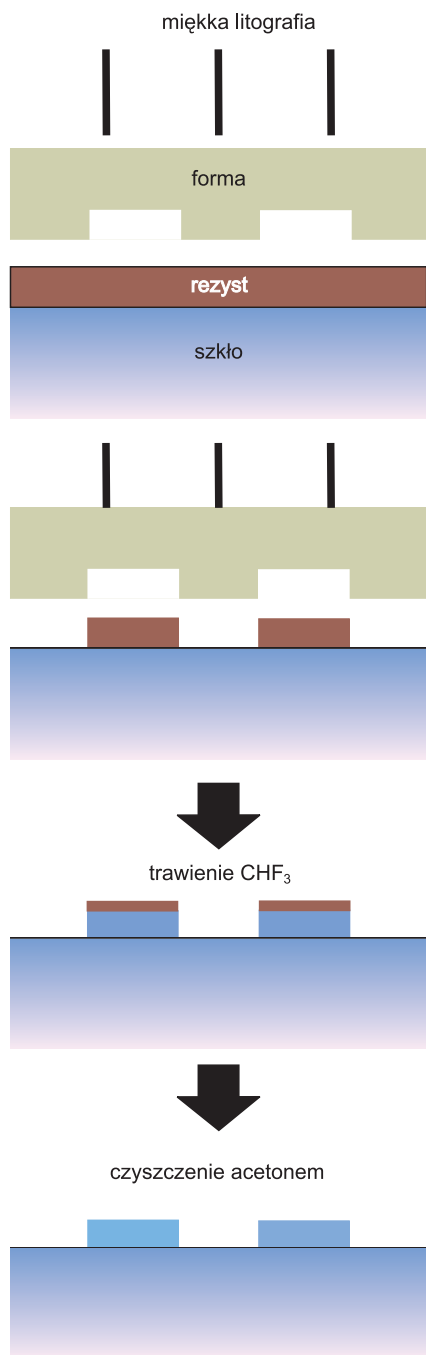
Drukowanie projekcyjne (tzw. stepper) wykorzystuje system soczewek optycznych do skupiania promieniowania UV z lasera ekscymerowego ($\lambda = 193 \text{ nm}$ lub $\lambda = 248 \text{ nm}$) na fotorezyst. Powoduje to zmniejszenie rozmiaru wzoru od dwóch do dziesięciu razy w stosunku do tradycyjnej fotolitografii. Można więc wytwarzać wzory o wysokiej rozdzielczości i o wielkości kilkudziesięciu nanometrów (37 nm) [32] przy wysokiej wydajności (60–80 płytek/h) [33]. Wymaga to jednak skomplikowanego systemu soczewek optycznych i precyzyjnych systemów kontroli temperatury i położenia, co wiąże się z bardzo wysokimi kosztami produkcji.

W procesach fotolitografii oprócz stosowania promieniowania UV możemy stosować promieniowanie rentgenowskie. Ta odmiana litografii nazywana jest rentgenolitografią. Polega ona na użyciu fal o długości od 0,4 nm do 1 nm. Podstawową zaletą zastosowania promieni rentgenowskich o długości fali około 800 razy krótszej od fal UV jest uzyskanie większej rozdzielczości, a co za tym idzie mniejszego wymiaru przygotowywanego układu mikroelektronicznego. Zaletami metody są stosunkowo krótki czas naświetlania oraz mała wrażliwość na ewentualne pyłki pomiędzy emulsjami maski i płytki. Do wad należy zaliczyć wytwarzanie masek, co jest skomplikowanym i wieloetapowym procesem, oraz dobór fotorezystu dla wybranego promieniowania.

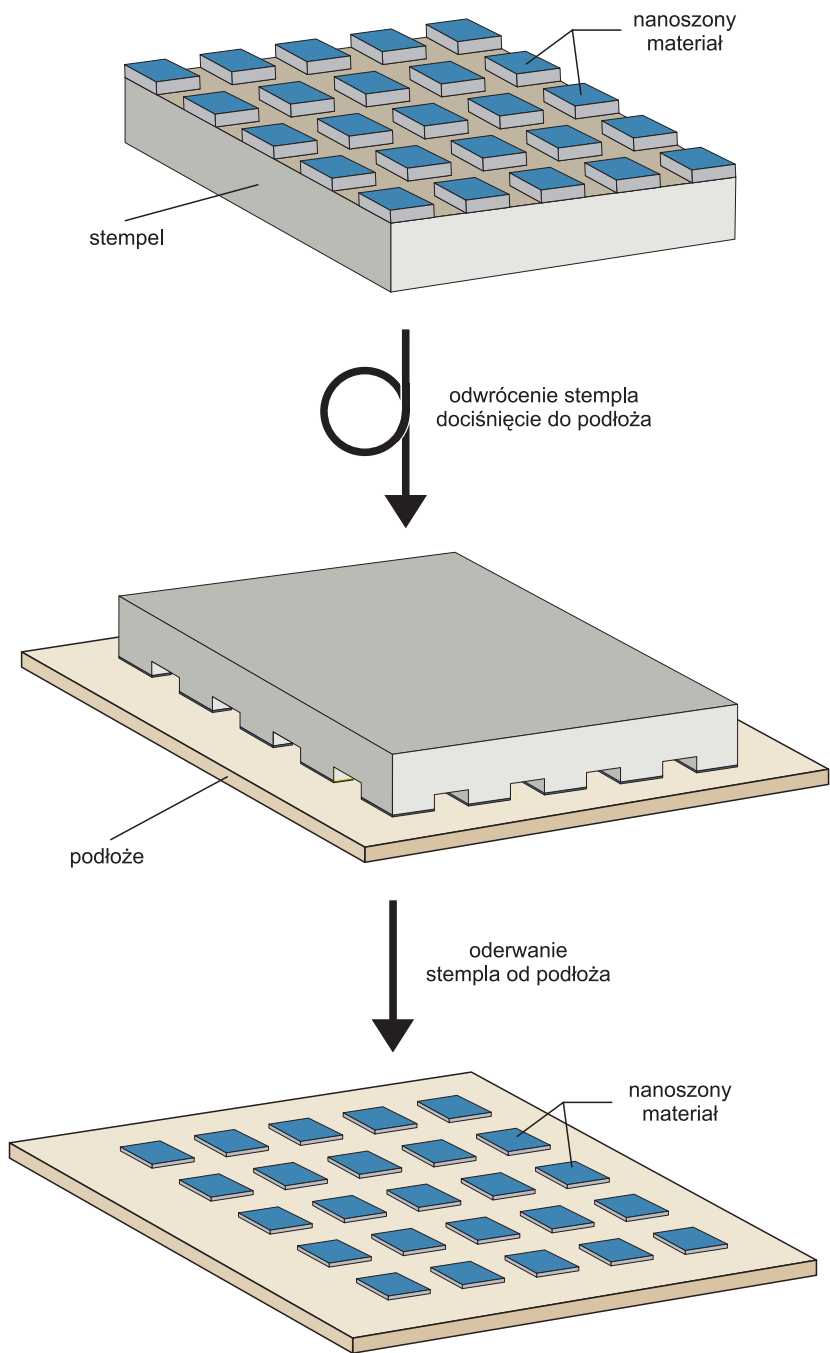
Kolejną odmianą litografii z użyciem maski jest tzw. litografia miękka. W metodzie tej rezyst (warstwa czuła chemicznie) jest deformowany za pomocą przygotowanej wcześniej formy – stempla. Stempel może być dodatkowo pokryty związkem chemicznym, który reaguje z rezystem. W procesie można wyróżnić dwa etapy: pierwszy – wytworzenie stempla polimerowego, drugi – wykorzystanie tego stempla do deformacji cząsteczek w ściśle określonych miejscach na podłożu (rys. 23).

Nanowydrukowanie (*nanoimprinting*) jest inną odmianą miękkiej litografii i jest procesem znacznie tańszym niż fotolitografia. W tej metodzie na powierzchnię stempla nanosi się materiał, który następnie przenosi się na podłożę (rys. 24). Jest to metoda nowej generacji wytwarzania nanomateriałów, ma duży potencjał, ponieważ pozwala na ominięcie problemów występujących w fotolitografii. Tym samym pozwala uzyskać wysoką wydajność i wysoką rozdzielczość przy stosunkowo niskim koszcie. Badania wpływu temperatury nanowydrukowania, ciśnienia oraz temperatury relaksacji na tworzenie mikroigieł badane były przez S. Terashimę i współautorów [34]. Przykłady mikrostruktur wytwarzanych przez nanowydrukowanie przedstawiono na rysunku 25.

W litografii z użyciem maski wykorzystuje się maski lub formy do jednoczesnego przenoszenia wzorów na dużym obszarze. Procesy te są wysokowydajne, bowiem można produkować do kilkudziesięciu wafli na godzinę.



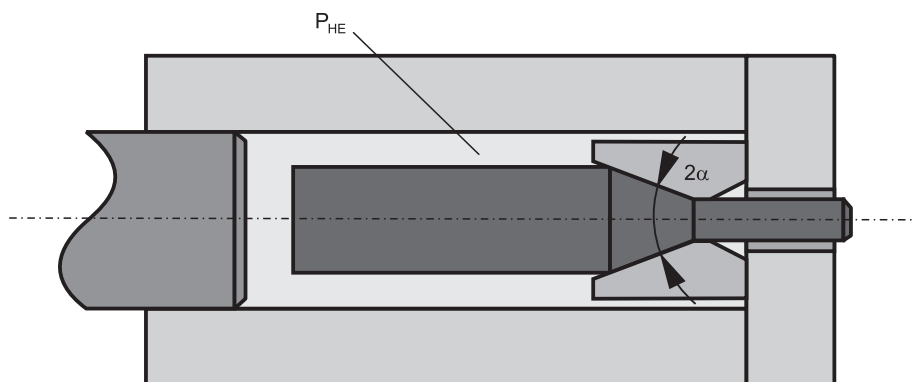
Rys. 23. Schemat procesu miękkiej litografii.
Opracowanie własne na podstawie [30]



Rys. 24. Schemat procesu nanowydrukowania.
Opracowanie własne na podstawie [30]

3.5.2. Wyciskanie hydrostatyczne – *Hydrostatic Extrusion (HE)* (HE)

Schemat metody przedstawiono na rysunku 36. W metodzie tej materiał (wsad), o średnicy większej niż otwór matrycy, wyciskany jest na zewnątrz z użyciem ciśnienia hydrostatycznego. Wsad umieszczony jest w wysokociśnieniowej komorze wypełnionej cieczą. Przesuwający się tłok wywiera nacisk cieczy na materiał. Ciśnienie hydrostatyczne panujące w komorze powoduje ściskanie materiału ze wszystkich stron w wyniku działania cieczy. Po osiągnięciu pewnego ciśnienia krytycznego materiał jest wyciskany przez matrycę, która znajduje się u dołu komory i kształtuje przekrój wyciskanego materiału. W czasie procesu materiał nie styka się z komorą roboczą, gdyż powierzchnia wyciskanego materiału pokryta jest cieczą i materiałem smarującym, nałożonym na wsad przed procesem. W takim przypadku siły tarcia są ograniczone. Umożliwia to także stosowanie dużych szybkości odkształcenia rzędu 10^2 s^{-1} . W czasie wyciskania przy dużych prędkościach może dochodzić do nagrzewania wyciskanego materiału w wyniku przemiany pracy odkształcenia w ciepło. Efekt cieplny jest niekorzystnym zjawiskiem, gdyż wpływa na rozrost ziaren oraz procesy zdrowienia i rekrytalizacji. Grzanie materiału można ograniczyć przez stosowanie chłodzenia.

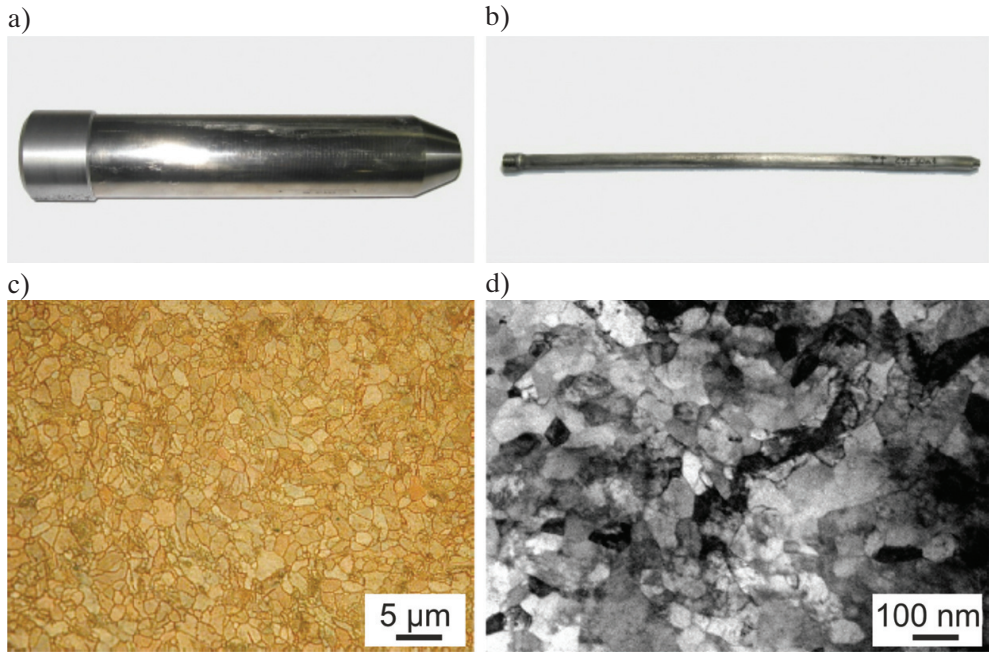


Rys. 36. Schemat metody wyciskania hydrostatycznego [40]

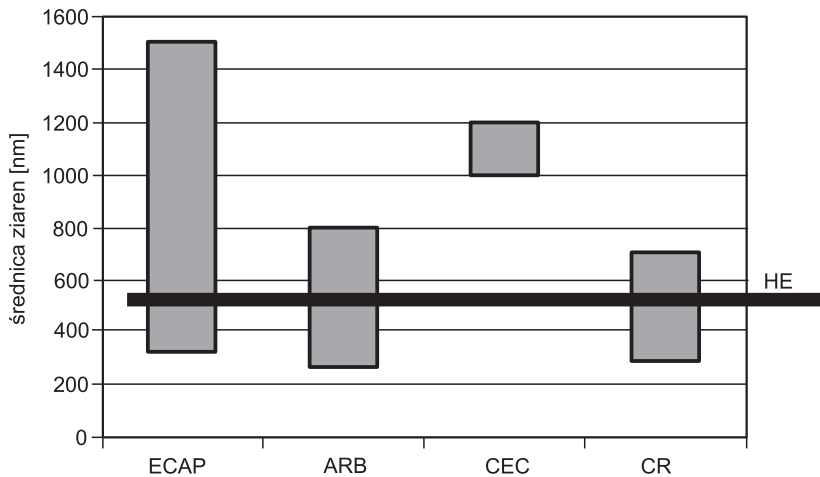
Zaletą tej metody jest możliwość uzyskiwania gotowych produktów o względnie dużych wymiarach – np. prętów, drutów lub rurek o różnych przekrojach poprzecznych i długości od kilkudziesięciu centymetrów do kilku metrów. Przykładem produktu wytwarzanego metodą HE są pręty ze stopu Ti (rys. 37) [41].

Badania porównawcze metody HE z innymi procesami SPD prowadziła M. Lewandowska [6]. W badaniach tych wykazano, że metoda wyciskania hydrostatycznego jest jedną z efektywniejszych metod rozdrobnienia ziarna w materiałach metalicznych, przy znacznie mniejszych wartościach odkształcenia rzeczywistego. W metodach takich jak ECAP, ARB i CEC średnie średnice ziaren w stopie Al1050 mieściły się w zakresie

300–1500 nm, a udział granic szerokokątowych wynosił około 60–70%. W przypadku wyciskania hydrostatycznego uzyskano natomiast ziarna o średnicy około 600 nm i udziale granic szerokokątowych 60% (rys. 38 oraz rys. 39).



Rys. 37. Wsad $\Phi = 50$ mm przygotowany do wyciskania (a), pręt $\Phi = 7$ mm po wyciskaniu (b), mikrostruktura Ti w stanie wyjściowym LM (c), nanostruktura pręta po TEM (d) [41]



Rys. 38. Średnia wielkość ziarna w stopie aluminium 1050 poddanym dużemu odkształceniu plastycznemu różnymi metodami [6]

3.5.4. Cykliczne walcowanie materiału wielowarstwowego – *Accumulative Roll Bonding (ARB)*

Metoda ta została opracowana i opatentowana w latach dziewięćdziesiątych przez naukowców z Japonii i polega na wielokrotnym walcowaniu blach. Jako jeden z pierwszych zastosował ją Y. Saito [44] do zmniejszenia ziarna w stopach Al 1100 oraz Al-Mg 5083. W procesie tym blacha jest przecinana, powierzchnie arkuszy są oczyszczane i odtłuszczone, a następnie składane w pakiet i walcowane 50-procentowym zgniotem. Proces cięcia, czyszczenia, składania i walcowania powtarzany jest wielokrotnie. Etapy procesu przedstawiono na rysunku 43. Uzyskane w czasie walcowania duże odkształcenia prowadzą do zespolenia blach i zmniejszenia wielkości ziaren. Podstawowymi parametrami tego procesu są temperatura i czas wstępnego nagrzewania, prędkość obrotowa i geometria walców oraz wielkość wsadu. W zależności od rodzaju materiału odkształcanego metodą ARB niekiedy wskazane jest prowadzenie procesu w podwyższonych temperaturach, jednak poniżej temperatury rekrytalizacji. Wstępne nagrzewanie pakietu oraz odpowiedni proces przygotowania arkuszy są konieczne do uzyskania właściwego zespolenia blach w wyniku połączenia adhezyjnego i dyfuzyjnego. Stosowanie 50-procentowego zgniotu pozwala na osiągnięcie bardzo dużego stopnia odkształcenia i teoretycznie proces można prowadzić w nieskończoność. Zgniot całkowity po n cyklach wynosi bowiem:

$$z_n = 1 - \frac{1}{2^n} \cdot 100\% \quad (6)$$

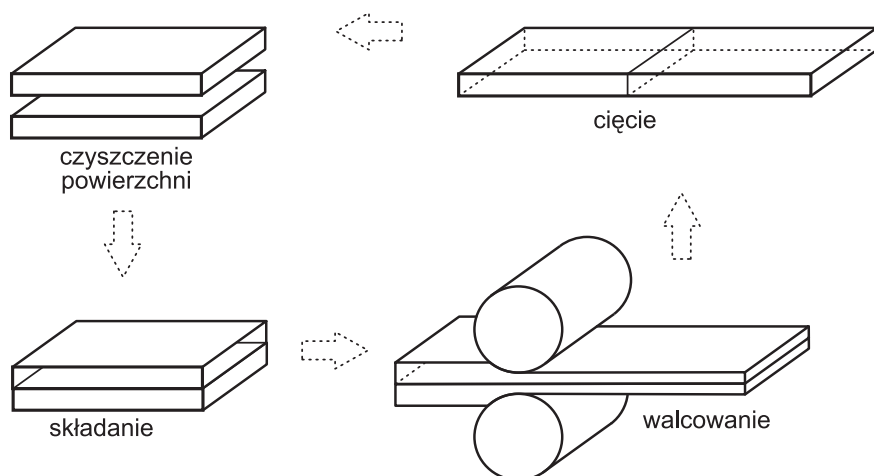
Natomiast odkształcenie rzeczywiste w procesie ARB zależy nie tylko od liczby operacji walcowania, ale także od stosunku przekroju przed walcowaniem i po walcowaniu i obliczane jest według wzoru:

$$\varepsilon = n \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \ln \left(\frac{t_o}{t_f} \right) \quad (7)$$

gdzie:

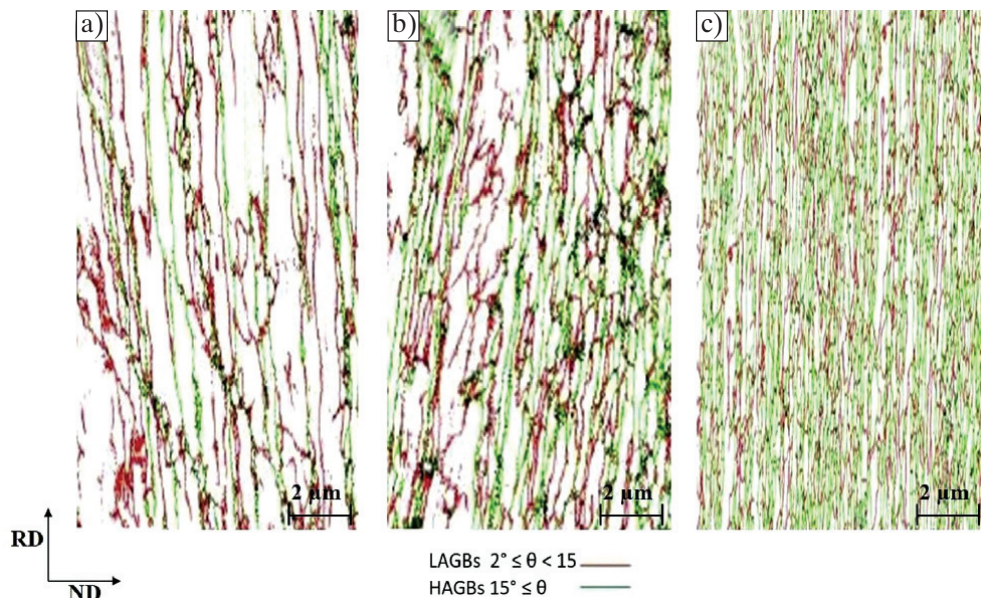
- n – liczba operacji walcowania,
- t_o – grubość początkowa,
- t_f – grubość końcowa.

Zaletami zastosowania metody są możliwość otrzymywania nanomateriałów o dużej objętości, uniwersalność procesu, a także możliwość adaptacji procesu ARB do istniejących linii walcowniczych. Wadami są pojawiające się pęknięcia na krawędzi materiału, a także niejednorodny rozkład wielkości ziaren na przekroju.



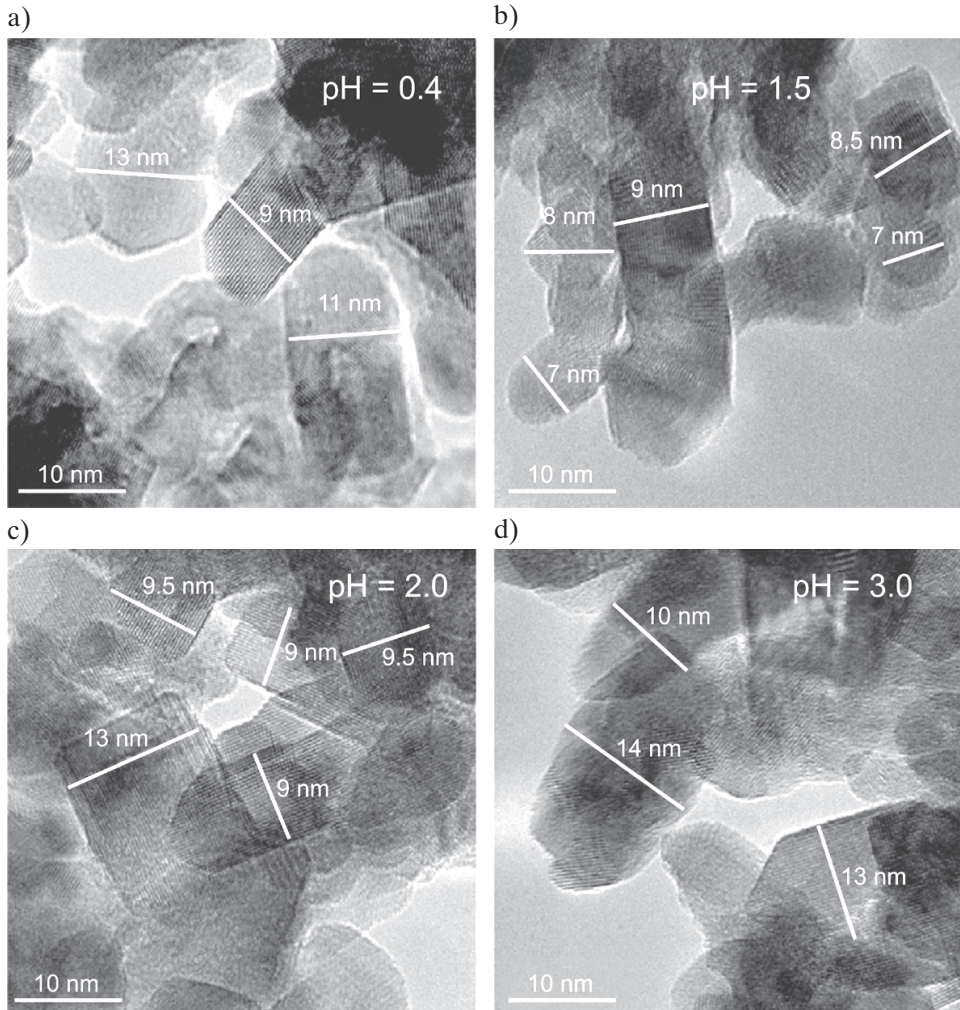
Rys. 43. Schemat procesu ARB.
Opracowanie własne na podstawie [45]

W procesie tym można otrzymywać blachy ze stopów aluminium o ziarnie nanometrycznym. Przykładem mogą być wyniki prac M. Alvanda i współautorów [46], którzy po siedmiu cyklach walcowania otrzymali w stopie AA2024 ziarno wielkości 120 nm z wsadu o ziarnie 35 μm (rys. 44).



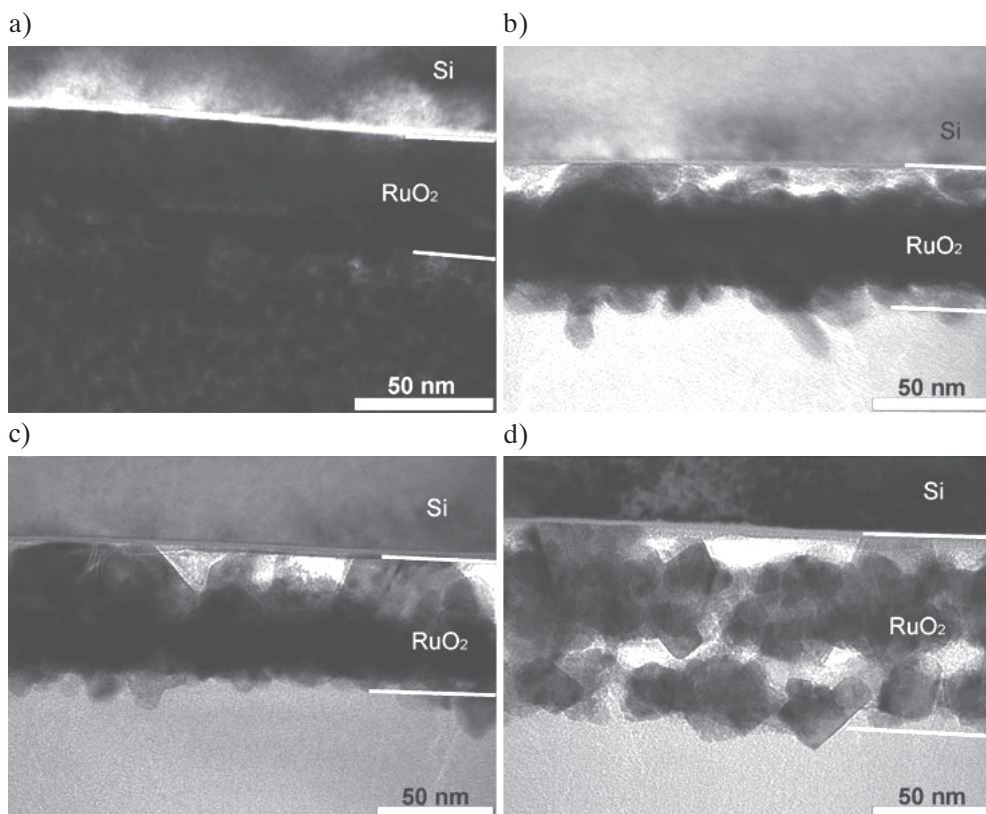
Rys. 44. Mapa granic ziaren stopu AA2024 po procesie ARB:
a) trzy cykle; b) pięć cykli; c) siedem cykli [46]

Przykład nanoproszków wytworzonych metodą zol-żel przedstawiono na rysunku 56 [62].



Rys. 56. Wpływ pH zolu na wielkość ziaren proszków RuO₂ wytworzonych metodą zol-żel: a) pH = 0,4; b) pH = 1,5; c) pH = 2; d) pH = 3 [62]

P. Nowakowski i współautorzy [63] prowadzili także badania wpływu parametrów wytwarzania metodą zol-żel na własności katalityczne cienkich warstw RuO₂. Wykazali oni, że dla zolu o pH równym 1,5 cienkie warstwy miały najmniejsze ziarno $D = 8$ nm, ale największą porowatość zaobserwowano w cienkich warstwach otrzymanych z zolu o pH równym 4 (rys. 57). Te cienkie warstwy wykazywały także najlepsze własności katalityczne i prawie 100-procentowe utleniania gazu CH₄ w temperaturze 450°C.



Rys. 57. Wpływ pH zolu na strukturę cienkich warstw RuO_2 wytworzonych metodą zol-żel:
 a) pH = 1,4; b) pH = 2; c) pH = 3; d) pH = 4 [63]

Na obecnym etapie metoda ta ma wiele zarówno zalet, jak i wad. Do zalet należy zaliczyć: niski koszt, niską temperaturę suszenia i wypalania, możliwość kształtowania materiałów w złożone geometrie w stanie żelowym oraz możliwość wytwarzania produktów o wysokiej czystości. Jako ograniczenia należy wymienić: długi czas procesu, trudne kontrolowanie porowatości, a także możliwość powstawania pęknięć w cienkich warstwach.

4.2. Chemiczne metody otrzymywania nanocząstek

Ze względu na duże zainteresowanie nanocząstkami metalicznymi, głównie nanosrebrem, prowadzi się liczne badania mające na celu optymalizację metod ich otrzymywania. Najbardziej rozpowszechnione są metody chemiczne, metody fizykochemiczne, np. wykorzystujące promieniowanie ultrafioletowe lub ultradźwięki, oraz metody biologiczne, wykorzystujące np. mikroorganizmy.

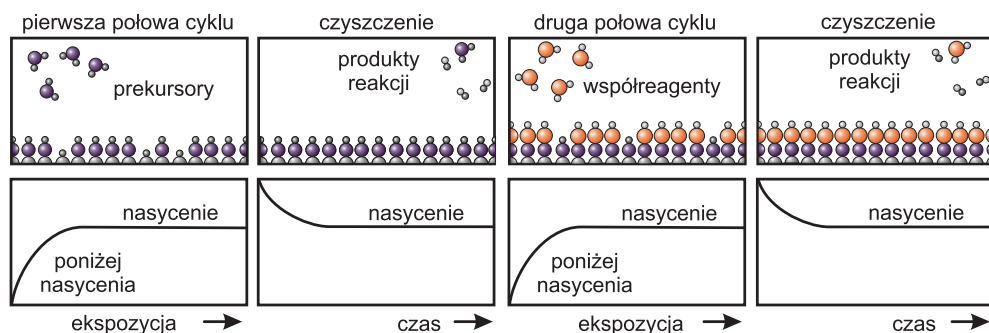
4.3. Metoda osadzania warstw atomowych – *Atomic Layer Deposition (ALD)*

Metoda ALD (*Atomic Layer Deposition*) jest metodą osadzania chemicznego cienkich monomolekularnych warstw. Cienkie warstwy powstają bezpośrednio na podłożu. Wyliminowano w tej metodzie reakcje chemiczne w fazie gazowej, występujące w procesach CVD (*Chemical Vapour Deposition*). To, co wyróżnia metodę ALD spośród innych metod chemicznych, to sekwencyjność procesu oraz samoograniczenie tempa wzrostu warstw. Sekwencyjność polega na cyklicznym wprowadzaniu prekursora.

Pojedyncza warstwa powstaje w wyniku następujących procesów:

- wprowadzenie pojedynczej dawki pierwszego reagenta,
- czyszczenie komory, usunięcie nadmiaru cząstek niezaadsorbowanych za pomocą gazu obojętnego lub reakcyjnego,
- wprowadzenie dawki drugiego reagenta,
- usunięcie produktów ubocznych oraz niezaadsorbowanych cząstek reagenta za pomocą gazu obojętnego lub reakcyjnego (rys. 65).

W celu otrzymania określonej grubości powłok proces ten powtarza się wielokrotnie.



Rys. 65. Schemat metody ALD.
Opracowanie własne na podstawie [70]

Samoograniczenie związane jest z efektem nasycenia. W trakcie procesu cząsteczki prekursora reagują z powierzchnią, a proces kończy się, kiedy wiązania na powierzchni zostaną zapełnione. W wyniku procesu powstaje jedna monowarstwa.

Odmiany metody ALD:

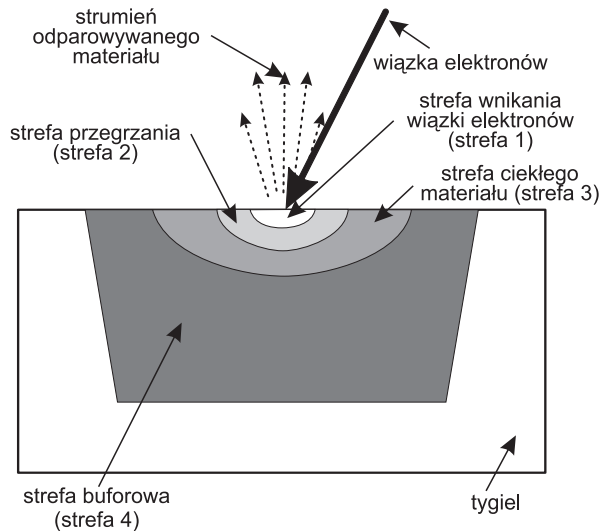
- termiczna (*Thermal ALD*),
- tradycyjna,
- plazmowa (*Plasma Enhanced ALD* – PEALD) – pozwalające na szerszy wybór prekursorów, umożliwiające przeprowadzenie procesów w niższej temperaturze, przyspieszenie czyszczenia po każdym cyklu poprzez usunięcie wody oraz zwiększające gęstość wytworzonych powłok.

Na podstawie modelu strefowego Thorntona można wnioskować o strukturze powłoki otrzymywanej w metodach PVD [82].

4.5.1. Rozpylanie z użyciem wiązki elektronów – *Electron Beam Physical Vapour Deposition (EB-PVD)*

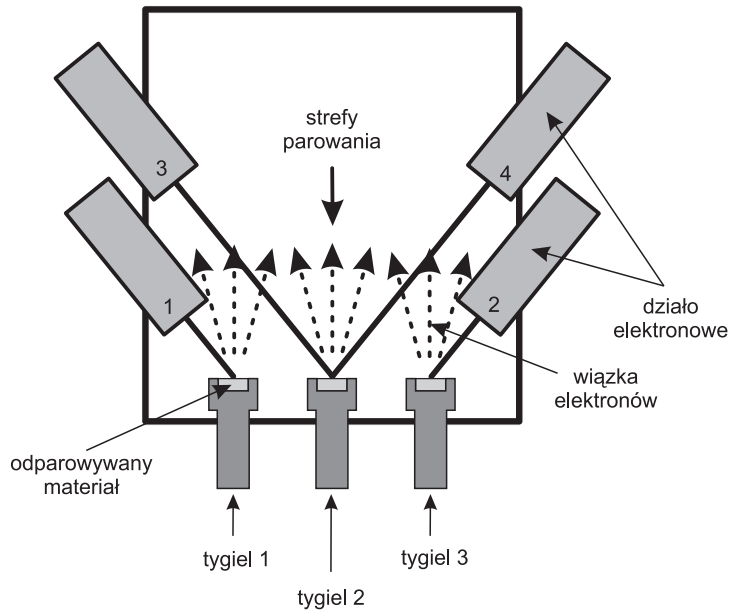
W metodzie EB-PVD (*Electron Beam Physical Vapour Deposition*) materiał stanowiący anodę odparowywany jest wiązką elektronową. Wiązka ta emitowana jest przez działa elektronowe wykorzystujące emisję polową lub termoemisję. Powstała wiązka elektronów oddziałuje na atomy struktury krystalograficznej bombardowanego materiału w warunkach wysokiej próżni. Zjawiska będące wynikiem oddziaływania wiązki elektronów z powierzchnią tarczy możemy podzielić na rozpraszanie sprężyste i niesprężyste. Rozpraszanie sprężyste nie powoduje zmiany energii elektronów wiązki. Rozpraszanie niesprężyste charakteryzuje się częściową lub całkowitą utratą energii wiązki w wyniku zderzeń jej elektronów z elektronami w ciele stałym. Inicjowane są wtedy zjawiska fizyczne, takie jak: emisja elektronów wtórnych, emisja fotonów, emisja elektronów Augera oraz charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. Intensywność i charakter poszczególnych zjawisk zależy od parametrów wiązki, kąta jej padania, właściwości tarczy, takich jak gęstość, ciepło właściwe czy przewodność cieplna.

Elektrony materiału tarczy w wyniku oddziaływania z elektronami wiązki rozpraszają zaabsorbowaną energię i przekazują ją w postaci energii cieplnej do sieci krystalograficznej, co powoduje wzrost temperatury tarczy znacznie powyżej temperatury topnienia lub sublimacji. W efekcie następuje przejście atomów do fazy gazowej i przemieszczanie się w kierunku podłoża, na którym następnie osadzają się, tworząc powłokę (rys. 74).



Rys. 74. Schemat rozkładu temperatur w obszarze padania wiązki elektronowej [83]

Najwyższa temperatura panuje w miejscu bezpośredniego wnikania wiązki elektronów w materiał w strefie 1 (rys. 74). Parowanie materiału następuje w strefie 1, a także w strefie 2 – tzw. strefie przegrzanego materiału. Schemat urządzenia do procesu EB-PVD przedstawiono na rysunku 75.



Rys. 75. Schemat urządzenia EB-PVD wyposażony w trzy tygle i cztery działka elektronowe [83]

Zastosowanie tej metody do wytwarzania nanopowłok pozwala na wykorzystanie szerokiej gamy materiałów, w tym dielektryków i ferromagnetyków, których odparowanie innymi metodami jest utrudnione. Przy doborze parametrów procesu ważną rolę odgrywa odpowiedni dobór materiału i konstrukcji tygla [83]. Konstrukcja i materiał tygla dobierane są w zależności od rodzaju odparowywanego materiału: materiały o dużym współczynniku przewodności cieplnej, materiały o małym współczynniku przewodności cieplnej, materiały trudnotopliwe i materiały sublimujące.

Wpływ temperatury podłoża na strukturę i własności powłok $Gd_2Zr_2O_7$ badali m.in. S.A. Jesuraj i współautorzy [84]. Pomiary nanotwardości wykazały wyższą twardość (7,7 GPa) i wzrost modułu Younga oraz lepszą zdolność do akomodacji energii odkształcenia dla powłoki przygotowanej w wyższej temperaturze osadzania. Przykład struktury otrzymanej w 973 K przedstawiono na rysunku 76.

M. Richert i współautorzy [85] wytworzyli metodą EB-PVD nanokompozytowe powłoki WC-Co o podwyższonej odporności korozyjnej i erozyjnej.

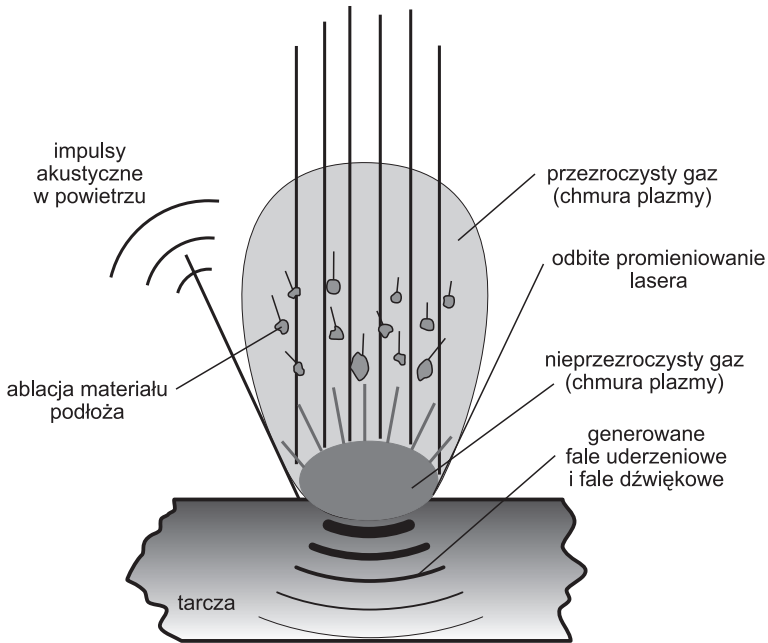
Lasery ekscymerowe charakteryzują się nanosekundowymi impulsami w zakresie nadfioletu. Głównie stosowane są lasery KrF o długości fali $\lambda = 248$ nm. Do zalet tej grupy laserów należy zaliczyć małą gęstość energii na powierzchni tarczy rzędu 1–3 J/cm² i sprawność rzędu 0,3%. Lasery Nd:YAG mogą pracować w dwóch trybach: pojedynczym lub ciągłym. Czas trwania impulsu w przypadku gdy laser pracuje w trybie pojedynczym (z Q-switchem), wynosi kilka nanosekund, natomiast w trybie pracy ciągłej 150 ns. W procesie PLD można stosować lasery Nd:YAG o różnej długości fali: od 1064 nm (I harmoniczna) do 266 nm (IV harmoniczna). Sprawność wynosi wtedy 2% dla $\lambda = 1064$ oraz 0,1% dla $\lambda = 266$ nm. Stosowanie długości fali 1064 nm wiąże się z obniżeniem energii fotonów w promieniowaniu laserowym, a tym samym z powstawaniem par w wyniku topienia tarczy i odparowania ciekłego materiału. Natomiast przy stosowaniu krótkich długości fali ($\lambda = 266, 248$ nm) energia fotonów jest bardzo wysoka, co powoduje rozrywanie wiązań międzyatomowych w materiale tarczy i ablację.

Ogólnie proces PLD można podzielić na cztery główne etapy:

- 1) interakcja fotonów wiązki laserowej o wysokiej gęstości energii (fluencji) z tarczą,
- 2) dynamiczna ablacja materiału tarczy i generowanie wysokoenergetycznej strugi (elektrony, atomy, jony, klastry, cząsteczki i krople),
- 3) transport masy od tarczy do podłoża w formie chmury plazmy,
- 4) zarodkowanie i wzrost powłoki na podłożu.

Pierwsze dwa etapy dotyczą reakcji wiązki lasera z tarczą, których oddziaływanie można podzielić na fazy (rys. 84):

- wiązka lasera częściowo ulega odbiciu, a zaabsorbowana, pozostała część energii zostaje wykorzystana do wzbudzenia elektronów i zamienia się na energię cieplną; energia cieplna dyfunduje w głąb tarczy na głębokość 50–500 nm, powodując jej nagrzewanie, topienie i eksplozyjne odparowanie;
- następuje ablacja warstwy wierzchniej tarczy w wyniku: oddziaływania fototermicznego (pyrolitycznego – pochłanianie wielofotonowe) lub fotochemicznego (pochłanianie jednofotonowe), charakterystycznego dla kwantów o wysokiej energii (światło nadfioletowe);
- w obłoku „plazmowym” rozprzestrzeniającym się w kierunku padającej wiązki laserowej zawarte są fragmenty molekuł, cząsteczki, elektrony/jony, a także produkty reakcji;
- padający w dalszym ciągu impuls laserowy ulega częściowemu pochłonięciu i rozproszeniu na powstałym obłoku plazmowym;
- emisja obłoku plazmowego generuje falę uderzeniową (dźwiękową) wewnątrz tarczy oraz falę uderzeniową (dźwiękową) w otaczającym próbkę gazie [93].



Rys. 84. Schemat oddziaływania wiązki lasera z powierzchnią tarczy [93]

Ze względu na absorpcję promieniowania laserowego przez plazmę następuje dalsze nagrzewanie się plazmy, a tarcza ulega schłodzeniu spowodowanemu efektem ekranowania jej powierzchni przez plazmę oraz długim czasem pomiędzy impulsami (rys. 85) obliczanym z zależności:

$$T_n \cong 2\alpha T_m$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{t_p}{t_{pp}}} \quad (16)$$

gdzie:

- T_n – temperatura tarczy po n impulsach lasera,
- T_m – maksymalna temperatura tarczy w wyniku działania pojedynczego impulsu,
- t_p – czas trwania pojedynczego impulsu,
- t_{pp} – czas powtórzenia (*intervals time*).

To, czy tarcza będzie gorąca, czy też zimna, zależy też od rodzaju materiału tarczy. Po jednym impulsie szybciej ulegają schłodzeniu materiały o wyższej przewodności cieplnej, a wolniej materiały o niskim współczynniku przewodzenia ciepła.

4.6. Nanoelektroosadzanie

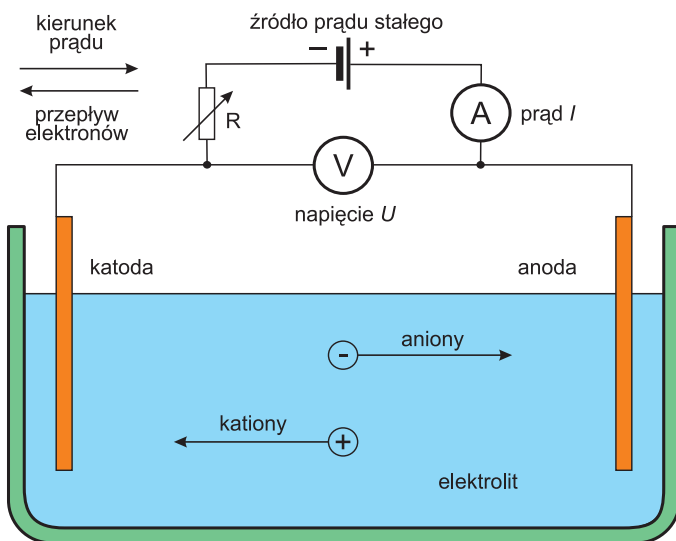
Podstawy procesu nanoelektroosadzania są takie same jak w przypadku elektroosadzania.

Procesy elektrochemiczne zachodzą na granicy faz elektroda/elektrolit i są wymuszone przepływem stałego prądu elektrycznego przez roztwory elektrolitu (wodne bądź niewodne) lub przez elektrolit w stanie stopionym. W czasie procesu energia elektryczna zamieniana jest na chemiczną, czyli praca elektryczna wykonywana pod wpływem działania przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego umożliwia przeprowadzenie przemian chemicznych.

Skutkiem przepływu prądu są:

- ruchy jonów,
- reakcje chemiczne na elektrodach,
- powstanie różnicy stężeń pomiędzy obszarami przyelektrodowymi i wnętrzem elektrolitu.

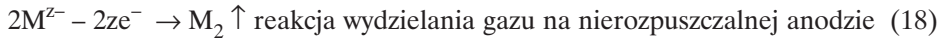
Proces zachodzi w urządzeniu zwanym elektrolizerem. Schemat urządzenia (elektrolizera) przedstawiono na rysunku 97.



Rys. 97. Schemat elektrolizera [110]

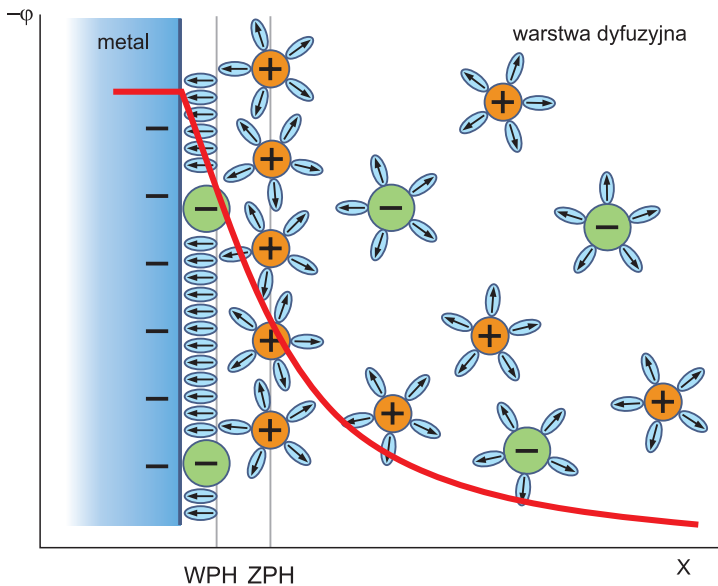
Elektrolizer składa się z dwóch elektrod (katody i anody), połączonych ze źródłem prądu stałego, zanurzonych w elektrolicie oraz z wanny (zbiornika). W procesie tym przyłożone pole elektryczne powoduje powstanie siły działającej na ładunki dodatnie

i ujemne, które zaczynają migrować do odpowiednich elektrod. Na katodzie odbywa się reakcja redukcji, a na anodzie utleniania. Przykładowo:



Cały proces można podzielić na trzy główne etapy:

- 1) transport hydratowanych (lub skompleksowanych) jonów z głębi roztworu przez warstwę elektrochemiczną do powierzchni katody, tj. do miejsca w sztywnej warstwie Helmholtza, gdzie może zająć proces przeniesienia ładunku związany z elektroredukcją jonu;
- 2) elektrochemiczna reakcja przejścia, w której jon traci otoczkę hydratacyjną oraz zmienia swój ładunek elektryczny wskutek przejścia elektronu przez granicę faz;
- 3) elektrokryształizacja, czyli tworzenie nowej fazy wskutek dyfuzji adatomów lub adjonów po powierzchni katody do miejsc tworzenia i wzrostu zarodków krystalizacji z utworzeniem odpowiedniej struktury elektroosadzanego materiału (rys. 98).



Rys. 98. Schemat procesu elektroosadzania: WPH – wewnętrzna płaszczyna Helmholtza, ZPH – zewnętrzna płaszczyna Helmholtza [110]

W przypadku osadzania powłok nanokompozytowych lub stopowych na strukturę powłok wpływają dodatkowe czynniki, takie jak typ współosadzania oraz różna kinetyka osadzania poszczególnych składników powłoki.

Na kształt i rozmiar nanostruktur wytwarzanych w procesach elektroosadzania główny wpływ mają kinetyka wzrostu związana z energią powierzchniową oraz rodzaj podłoża.

Na kinetykę wzrostu można wpływać przez:

- dodanie środków powierzchniowo czynnych lub modyfikatorów promujących wzrost zarodków,
- zmianę potencjału osadzania,
- kontrolę stężenia prekursora,
- sterowanie temperaturą.

Dodatki powierzchniowo czynne w zależności od ich stężenia i charakteru są adsorbowane na określonych powierzchniach, przez co wpływają na prędkość wzrostu i liczbę zarodków, czyli wpływają na zmniejszenie ziarna.

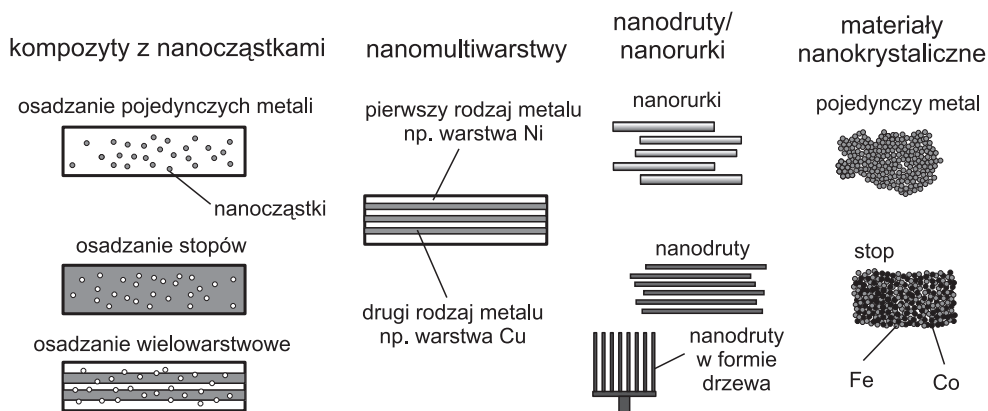
Cykliczne zmiany potencjału katody lub zasilanie impulsowe stosowane przy elektrolizie wieloskładnikowego roztworu elektrolitu umożliwiają tworzenie materiałów wielowarstwowych w jednym procesie technologicznym. Wielkość potencjału danego impulsu decyduje o tym, jaki metal będzie się osadzał na elektrodzie, a ilość ładunku przepływającego podczas impulsu określa grubość cienkiej warstwy. Otrzymane cienkie warstwy mogą mieć grubość od kilku do kilkuset nanometrów.

Wzrost stężenia prekursora w obrębie elektrody powoduje np. zmniejszenie szybkości powstawania zarodków krystalizacji i sprzyja tworzeniu gruboziarnistych struktur.

W wyższej temperaturze obserwuje się wzrost dyfuzji atomów i szybsze przyłączanie się ich do istniejących zarodków, co powoduje rozrost ziaren. Dodatkowo wyższa temperatura wpływa na zmniejszenie efektywności środków powierzchniowo czynnych, które sprzyjają powstawaniu dużej liczby zarodków. W efekcie prowadzi to do rozrostu ziarna w powłoce. Duży wpływ na strukturę nanomateriałów, poza wymienionymi czynnikami, ma także struktura podłoża. Na pierwszym etapie decydujący wpływ ma podłoże, jego struktura, wielkość ziarna oraz tekstura. Następnie w miarę wzrastania grubości powłok, nanodrutów czy nanocząstek zaczynają dominować parametry procesu elektroosadzania. Otrzymanie powłok o strukturze nanometrycznej wymaga, aby na powierzchni powstało maksymalnie dużo zarodków, a proces ich wzrostu został ograniczony.

Technika elektroosadzania należy do tanich metod wytwarzania nanomateriałów, którą otrzymywane są nanomateriały z metali i ich stopów, materiały ceramiczne w postaci powłok, kompozyty wielowarstwowe, ceramiczne kompozyty umacniane nanocząstkami metalicznymi lub w postaci nanodrutów, nanorurek czy nanokropek itp. [112, 113]. Rodzaje nanostruktur wytwarzanych metodą elektroosadzania schematycznie przedstawił C.T.J. Low [114] (rys. 101).

rodzaj nanomateriałów



Rys. 101. Rodzaje nanostruktur wytwarzanych metodą elektroosadzania.
Opracowanie własne na podstawie [114]

Nanomateriały osadzone tą techniką mogą mieć skład chemiczny i fazowy niemożliwy do uzyskania z zastosowaniem konwencjonalnych metod termicznych. Wytwarzane są one w niskich temperaturach (poniżej 100°C), co zwiększa liczbę potencjalnych podłoży, na których mogą być osadzone, i ogranicza wzajemną dyfuzję składników w powłokach wielowarstwowych.

Jak wspomniano, techniką elektroosadzania można wytworzyć cienkie warstwy, nanorurki lub nanodrutu. Cienkie warstwy wytwarza się na podłożach uporządkowanych, nanorurki i nanodrutu wytwarza się z użyciem nanoporowatych membran (masek) lub podłoży, na których wytworzono defekty będące centrami zarodkowania, czyli z użyciem maski (szablonów) lub bez jej użycia.

Przykładem nanostruktur wytwarzanych bez użycia szablonu są nanocząstki Au, Cu, Pt oraz Pd. Aby wytworzyć nanocząstki o określonym kształcie, w procesie elektroosadzania zastosowano zmiany potencjału elektrod. Badania takie prowadził m.in. N. Tian i współautorzy [115], który w wyniku zmian potencjału elektrod z ujemnego na dodatni wytworzył nanocząstki NCs Pd (NCs – *nanocarbon supports*) (rys. 102). Podobnie można wytworzyć nanocząstki Fe, Au, Pt oraz Cu [116].

Bez użycia szablonów możliwe jest także tworzenie nanodrutów. Proces ten może być realizowany z tzw. warstwą zasiewającą lub bez niej. W początkowym stadium wzrostu na powierzchni katody tworzą się centra wzrostu. Następnie rozpoczyna się ich wzrost, ponieważ zgodnie z migracją potencjalna siła napędowa na froncie wzrostu zarodków jest wyższa niż z ich boku, rozgałęzienia są pomijane i tworzą się struktury podobne do drutu (rys. 103).

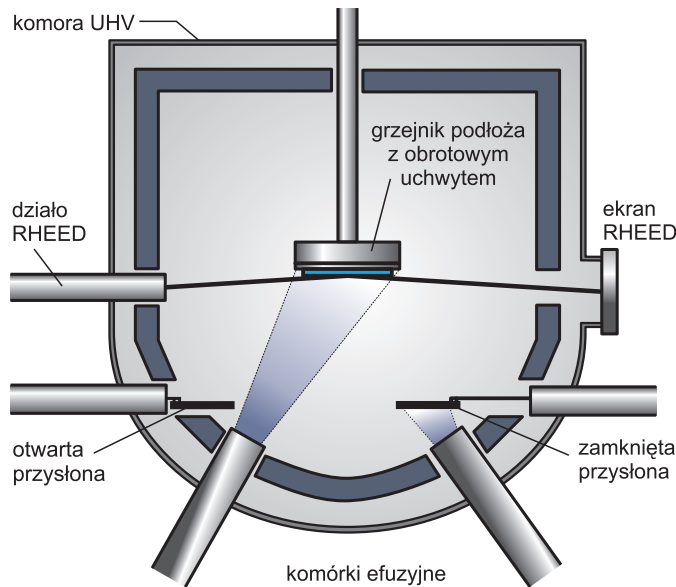
Istnieją trzy metody wytwarzania oraz domieszkowania półprzewodników, które wchodzą w zakres wzrostu epitaksjalnego.

- 1) epitaksja z fazy gazowej: VPE (*Vapour Phase Epitaxy*), MBE (*Molecular Beam Epitaxy*),
- 2) epitaksja z fazy ciekłej: LPE (*Liquid Phase Epitaxy*),
- 3) epitaksja z fazy stałej: SPE (*Solid Phase Epitaxy*).

Podstawą każdej z tych metod jest podłoże monokrystaliczne, na którym wzrasta cienka warstwa.

4.7.1. Epitaksjalny wzrost cienkich warstw z wiązek molekularnych – *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*

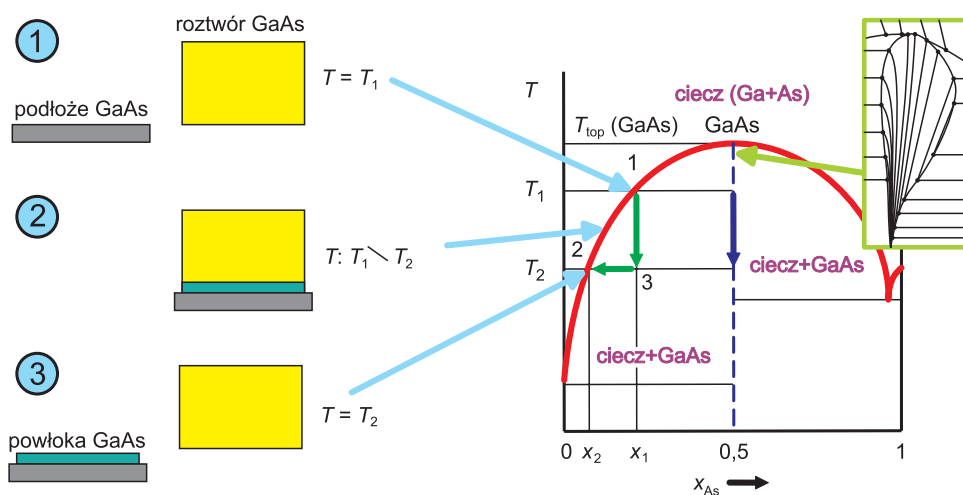
Epitaksja z wiązek molekularnych MBE należy do technik osadzania cienkich warstw z fazy gazowej. Umożliwia ona osadzanie bardzo cienkich warstw, rzędu kilku nanometrów, o ściśle określonych składzie chemicznym i strukturze. Możliwe jest to dzięki doprowadzaniu do podłoża składników warstwy oddzielnymi wiązkami molekularnymi. Całość procesu odbywa się w komorze z zastosowaniem ultrawysokiej próżni o ciśnieniu rzędu 10^{-9} Pa. Typowe stanowisko MBE wyposażone jest w efuzyjne komórki Knudsena ze źródłami pierwiastków i związków z indywidualnymi mechanicznymi przesłonami oraz w układ RHEED. Schemat urządzenia przedstawiono na rysunku 105.



Rys. 105. Schemat urządzenia do osadzania cienkich warstw metodą MBE.
Opracowanie własne na podstawie [120]

4.7.3. Epitaksjalny wzrost cienkich warstw z fazy ciekłej – *Liquid Phase Epitaxy (LPE)*

Jest to proces krystalizacji na podłożu monokrystalicznym z nasyconego roztworu. Przebieg procesu pokazano na rysunku 107. Punkt 1, leżący na krzywej likwidus, opisuje stan równowagowy w temperaturze T_1 . Po obniżeniu temperatury do T_2 o ΔT stan równowagi układu znajduje się w nierównowagowym punkcie 3. Po spowodowaniu zaburzenia w układzie (np. zarodkowanie czy mieszanie) układ podąży do stanu równowagi. Aby nastąpiło przesunięcie do stanu równowagi (punkt 2), gdzie układ ma mniejszą energię wewnętrzną, musi dojść do wykrystalizowania nadmiarowego związku. Roztwór, który znajduje się w punkcie 3, nazywa się roztworem przechłodzonym lub przesyconym, wartość ΔT przechłodzeniem roztworu, a ΔX przesyconieniem roztworu.



Rys. 107. Przebieg procesu LPE.

Objaśnienia w tekście

Na rozpoczęcie procesu wzrostu cienkiej warstwy na podłożu wpływają takie czynniki, jak: tarasy, odchylenia od orientacji krystalicznej, dyslokacje czy defekty punktowe.

Ze względu na sposób kontaktowania się roztworu z podłożem można wyróżnić następujące technologie LPE:

- zanurzenie,
- przesuwanie,
- obrót (rys. 108).

Funkcję roztworu metalicznego pełnią takie pierwiastki, jak cyna, ind, gal, miedź czy ołów. Dodatkowo można stosować stopy tych metali lub dodatki innych metali, np. aluminium czy bizmut.

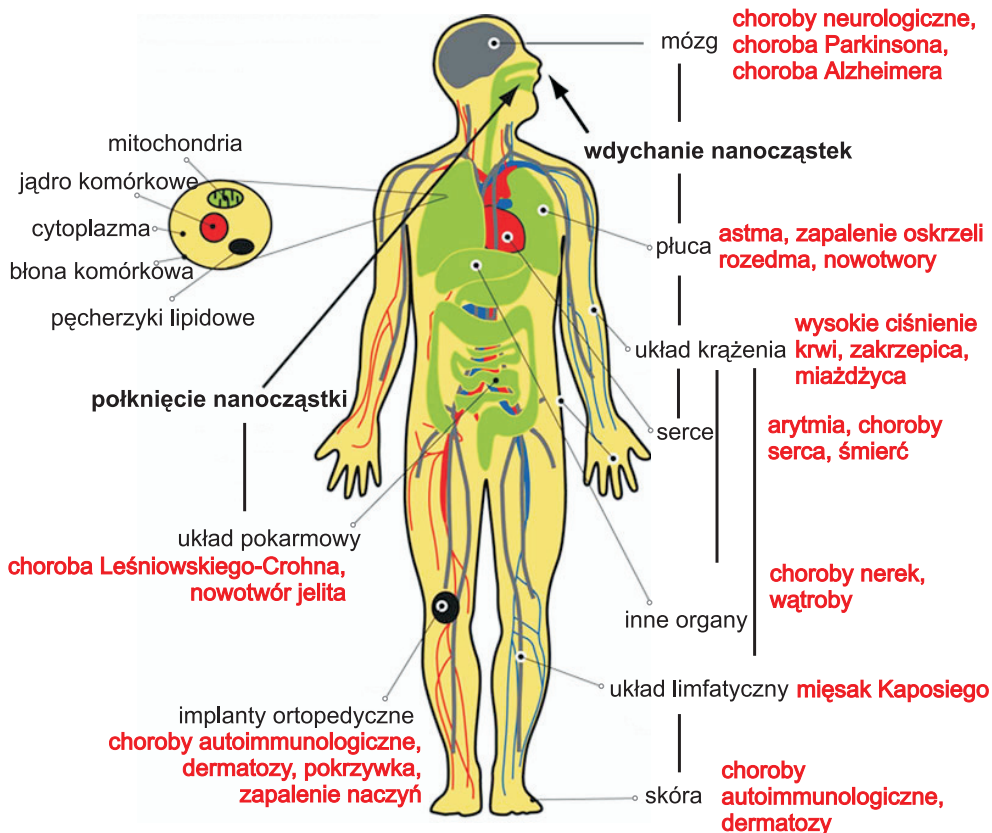
Drugi rodzaj zagrożenia to wpływ nanotechnologii i nanomateriałów na zdrowie człowieka. Wiąże się on z emisją nanomateriałów do atmosfery, gleby i akwenów. Powstają naturalne pytania o toksyczność i degradację środowiska. Rozważania ekspertów zajmujących się nanoproblematyką ciągle mają charakter raczej spekulatywny niż realistyczny, ponieważ brak jest dostatecznych danych pozwalających na określenie ilościowo istniejącego zagrożenia. Poniżej przedstawiono wybrane zagadnienia związane z nanoproblematyką.

Narażenie na oddziaływanie wytworzonych nanomateriałów może wystąpić na każdym etapie ich istnienia, w tym podczas: produkcji nanomateriałów lub produktów je zawierających, okresu użytkowania produktów z nanomateriałami lub końcowego recyklingu, przetwarzania i usuwania produktów zawierających nanomateriały. Do uwalniania nanomateriałów może dochodzić także w sposób niezamierzony przy takich procesach, jak: procesy spawania, wytapiania metali, lutowania, zgrzewania, wulkanizacji, cięcia strumieniem plazmy, szlifowania, cięcia, polerowania, gotowania (grillowania) czy pracy przy biurowych urządzeniach laserowych – kopiarkach, faksach, drukarkach.

Ważnym elementem mającym wpływ na bezpieczeństwo pracy jest więc informacja, czy w procesie produkcji w zastosowanych materiałach występują nanomateriały, które mogą być uwalniane. Dotyczy to również produktów ubocznych procesu technologicznego, bowiem następstwem uwolnienia nanocząsteczek do otoczenia będzie ryzyko wchłaniania ich przez organizm człowieka.

Nanomateriały ze względu na swoją wielkość mogą przedostawać się do organizmu człowieka przez układ oddechowy, układ pokarmowy i skórę (rys. 114). Im mniejsze nanomateriały, tym możliwość ich przenikania jest wyższa, a przenoszenie przez układ krwionośny ułatwione.

Najłatwiej nanocząsteczki przedostają się do organizmu człowieka przez drogi oddechowe. Nanomateriały mogą migrować w kierunku płuc lub przez buławkę węchową do mózgu. Możemy wyróżnić główne odcinki: gardłowo-nosowy, pośredni tchawiczo-oskrzelowy oraz najgłębszy pęcherzyków płucnych. Wdychanie przez nos powoduje zatrzymywanie nanocząstek. Efektywnie wychwytywane są nanocząstki o wielkości poniżej 5 nm. Do płuc docierają głównie cząstki o wielkości 10–50 nm. W płucach odkłada się 30–70% wdychanych nanocząstek. Oczyszczanie płuc uzależnione jest od rozmiaru, trwałości i wielkości powierzchni wchłoniętych cząstek. Do głównych chorób, które mogą wywoływać wdychane nanomateriały, można zaliczyć: stres oksydacyjny, choroby neurologiczne, chorobę Alzheimera, chorobę Parkinsona, astmę, rozedmę płuc i zapalenie oskrzeli. Natomiast w wyniku przenikania nanomateriałów do krwi rośnie ryzyko: miażdżycy, zakrzepicy i wysokiego ciśnienia (rys. 114), także chorób serca (arytmia), chorób nerek oraz chorób wątroby o nieznannej etiologii.



Rys. 114. Potencjalne negatywne efekty oddziaływania nanomateriałów na zdrowie człowieka. Opracowanie własne na podstawie [129]

Nanomateriały bardzo łatwo mogą się przedostać przez skórę. W niektórych przypadkach jest to powszechna droga narażenia, ponieważ są one składnikami kosmetyków przeznaczonych do stosowania na skórę, takich jak dezodoranty czy kremy. Nanomateriały przedostające się przez skórę mogą wywoływać choroby autoimmunologiczne, takie jak egzemy, dermatozy i alergie, a przenikając następnie do układu limfatycznego, mogą powodować mięsaki Kaposiego. Chociaż obecnie uważa się, że jest to znikome lub bardzo niskie ryzyko, zapobiegawczo należy unikać narażenia skóry. Najmniej znany jest wpływ nanomateriałów przedostających się do organizmu człowieka przez układ pokarmowy. Nanomateriały takie znajdują się w lekarstwach (nanosrebro) czy opakowaniach, z których migrują do produktów spożywczych. Istnieją przypuszczenia, że ekspozycja na nanocząsteczki, w szczególności krzemiany i dwutlenek krzemu, może wiązać się z chorobą Leśniowskiego-Crohna lub rakiem jelita.