

Лекция по „Наноматериали“

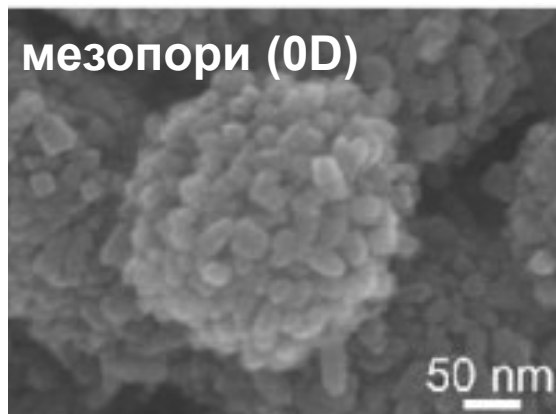
Синтез на наноразмерни обекти



доц. д-р инж. Боряна Цанева

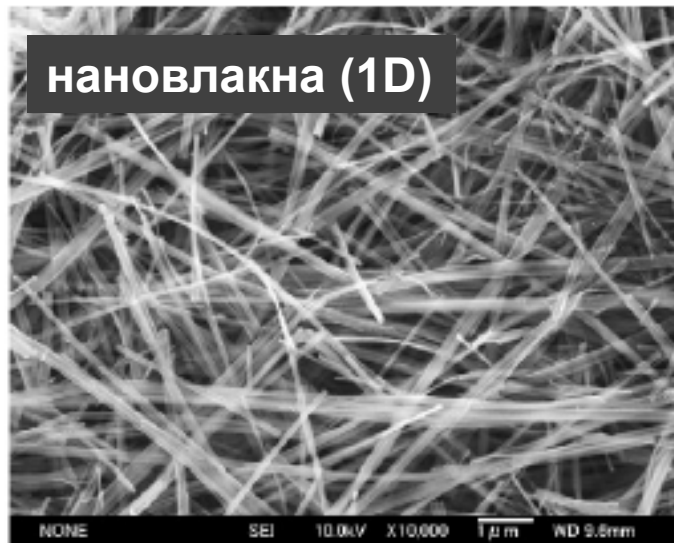
Наноматериали на основа TiO_2

мезопори (0D)



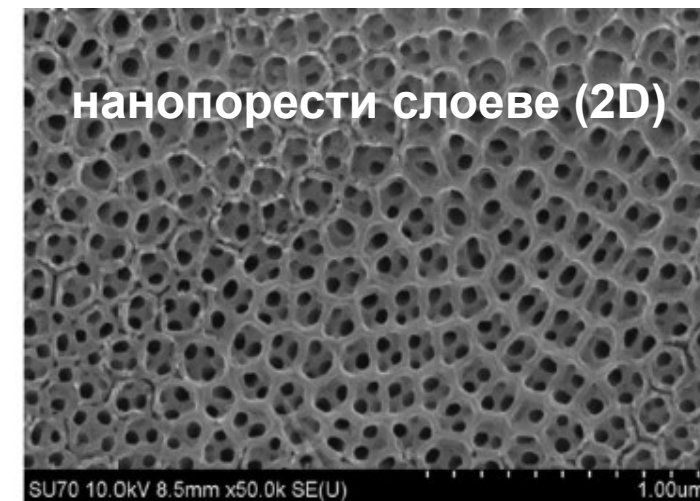
[doi: 10.1021/acsnm.9b02594]

нановлакна (1D)



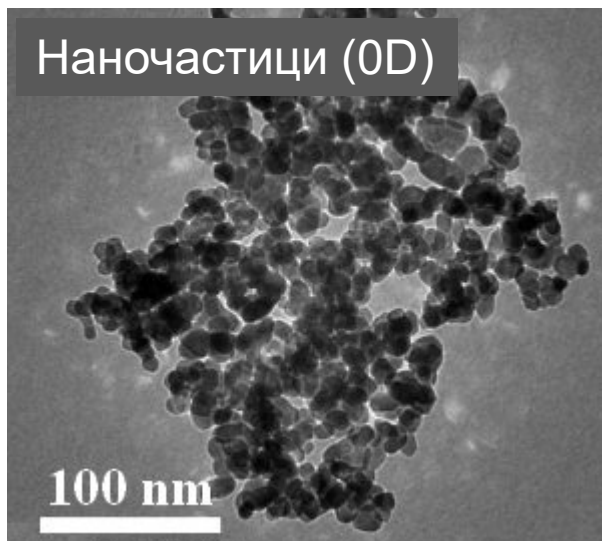
[doi:10.1016/j.catcom.2007.11.016]

нанопорести слоеве (2D)

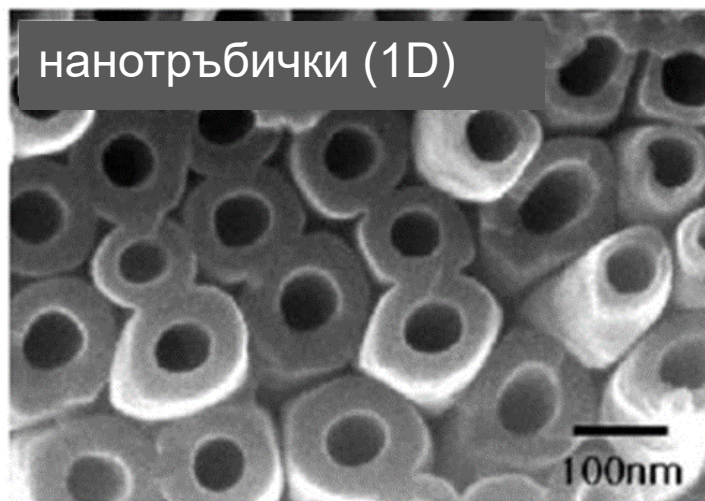


[<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.001>]

Наночастици (0D)

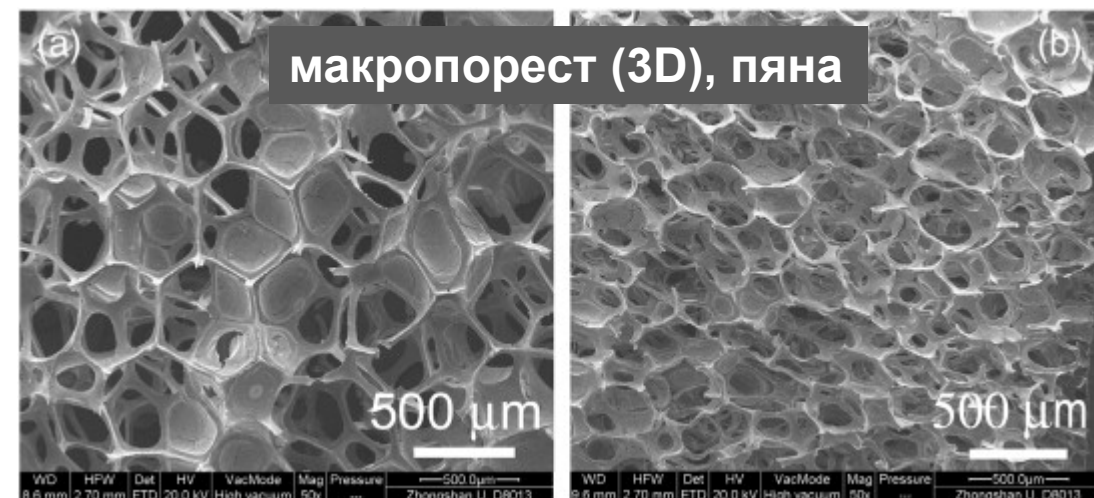


нанотръбички (1D)



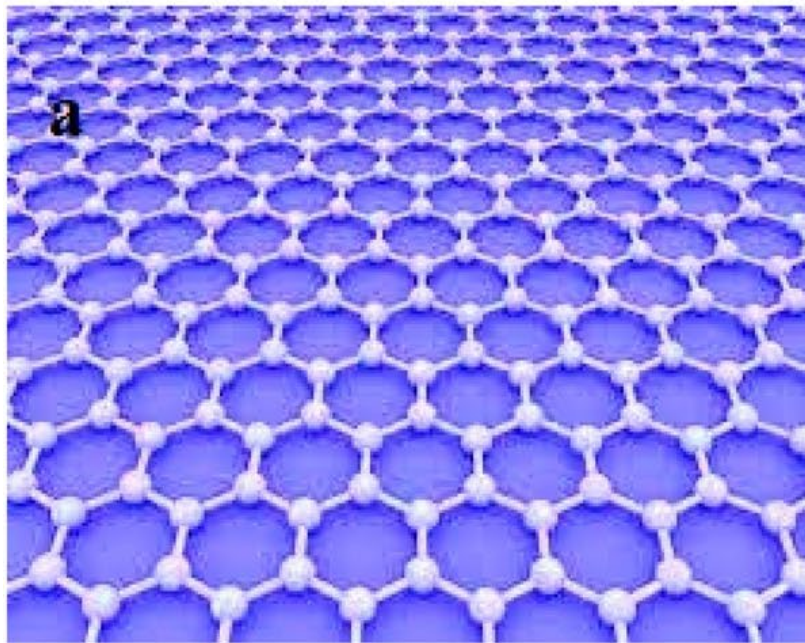
[doi: 10.2109/jcersj2.117.596]

макропорест (3D), пяна

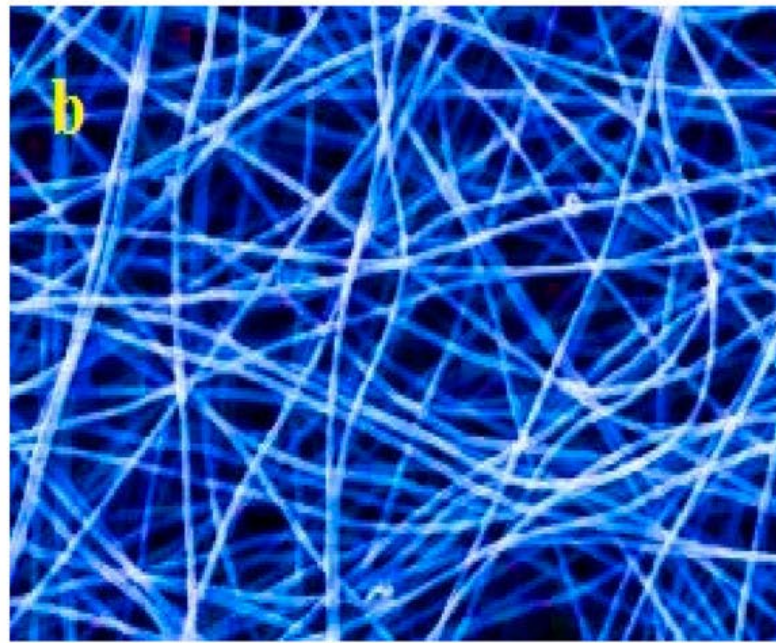


[<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.09.010>]

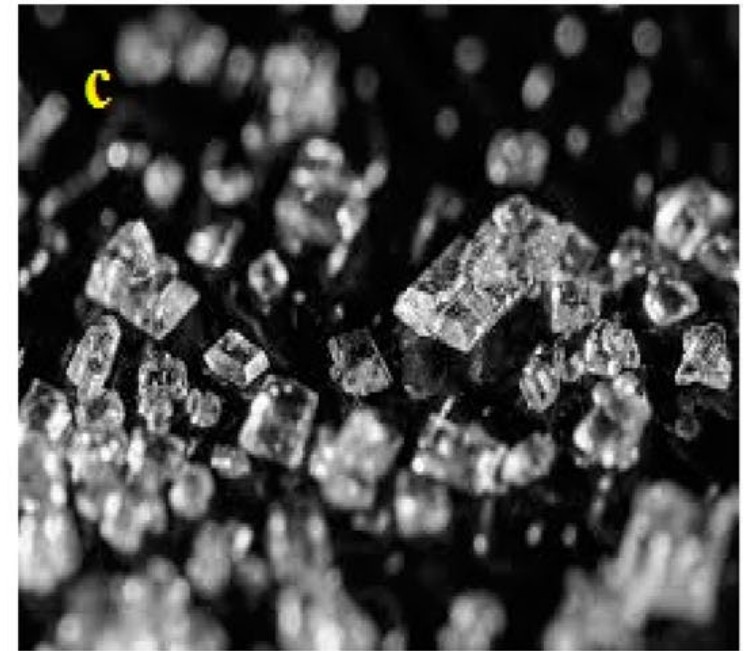
Въглеродни наноматериали



Графенов слой



Въглеродни нановлакна



Черен въглерод

Nanotechnology

Nanomaterials
(outer or inner dimensions nanoscale*)

Nanoobjects
(one or more outer dimensions nanoscale*)

Nanostructured materials
(inner or surface structures nanoscale*)

Nanoparticles
(3 outer dimensions nanoscale*)

Nanofibers
(minimum 2 outer dimensions nanoscale*)

Nanoplates
(minimum 1 outer dimension nanoscale*)

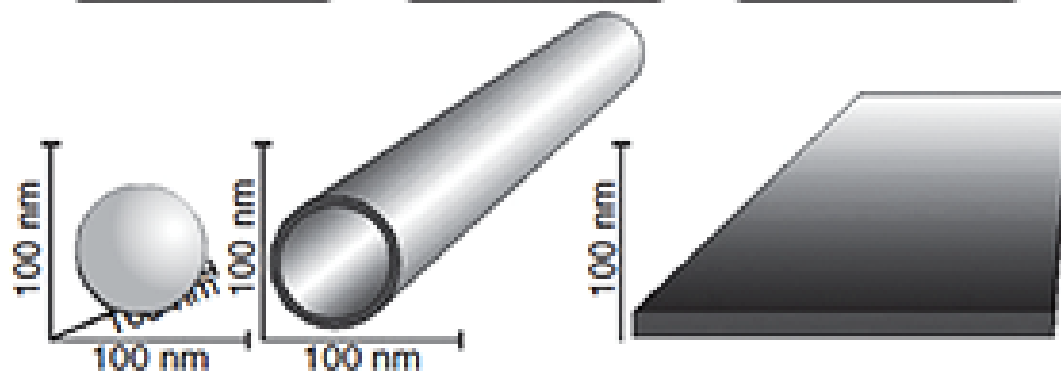
Composites

Agglomerates
aggregates

Nanoporous
systems

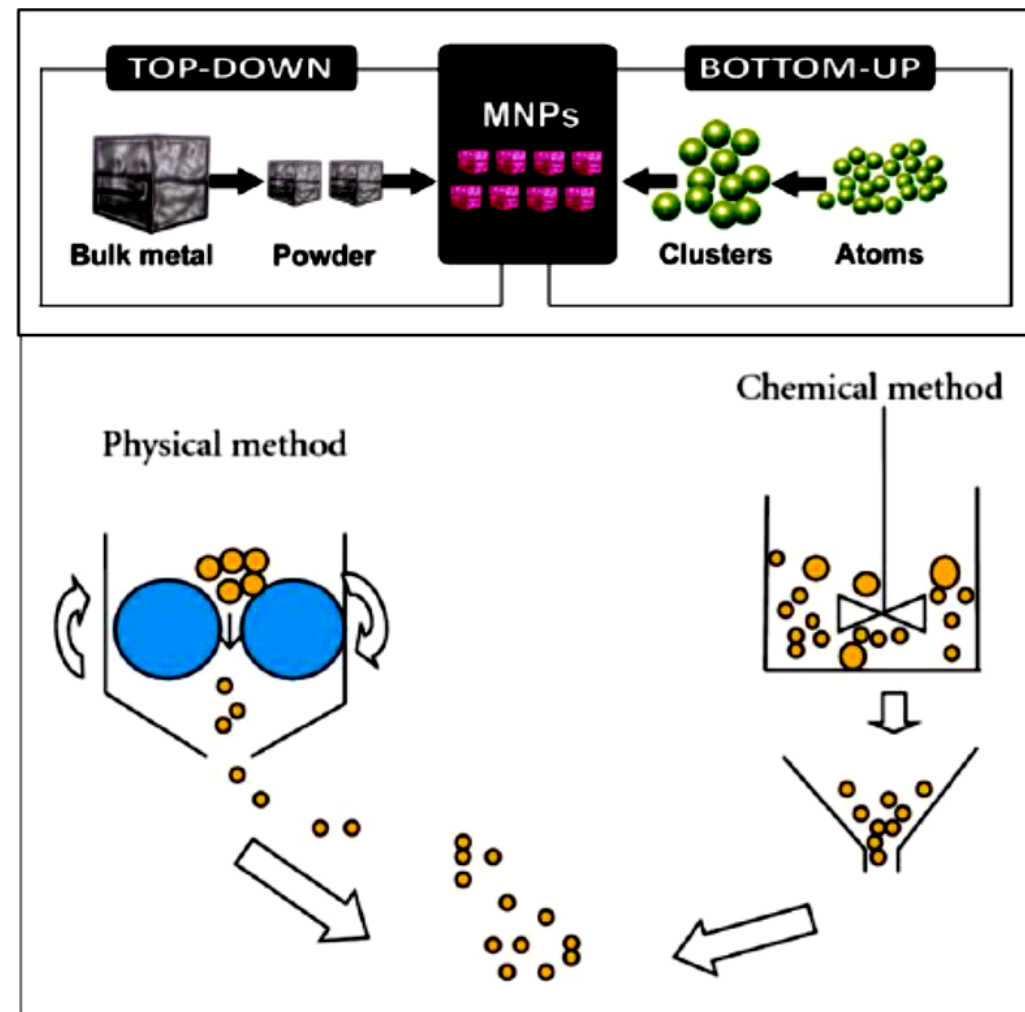
Nanofoams

.....



Класификация на методите

- Процесът на формиране на наноструктури по принципа „**отгоре надолу**“ предполага обработка на макромасщабни обекти или структури и постепенното намаляване на техните размери до получаване на частици с наноразмерни параметри.
- Технологиата „**отдолу нагоре**“ се състои в създаване на наноструктури чрез привличане и построяване от отделни атоми и молекули в подредени структури.



Класификация на методите

➤ Физични

- Механично смилане (*ball milling*)
- Електроспининг (*electrospinning*)
- Литография (*lithographic*)
- Разпрашване (*sputtering*)
- Ултразвукова обработка (*sonication*)
- Лазерна аблация (*laser ablation*)
- Гравирание/ецване
- Термично разпадане (*thermal decomposition*)
- Изпаряване/кондензиране (*evaporation/ condensation*)
- Лазерна пиролиза (*laser pyrolysis*)
- ...

➤ Химични

- Зол-гел (*Sol gel Method*)
- Хидротермален (*Hydrothermal Method*)
- Химично отлагане от парна фаза (*CVD - chemical vapour deposition*)
- Пиролиза с разпръскване (*spray pyrolysis*)
- Съутаяване (*Co-precipitation Method*)
- Електрохимичен (*electrodeposition*)
- Послойно атомно отлагане (*ALD - atomic layer deposition*)
- ...

➤ Биологични

- Зелен синтез с растения – стебла, листа, латекс, цветове, плодове, семена...
- Зелен синтез с микроорганизми - гъби, бактерии, водорасли, дрожди...

Предимства и недостатъци

Методът «отгоре надолу» (физични методи)

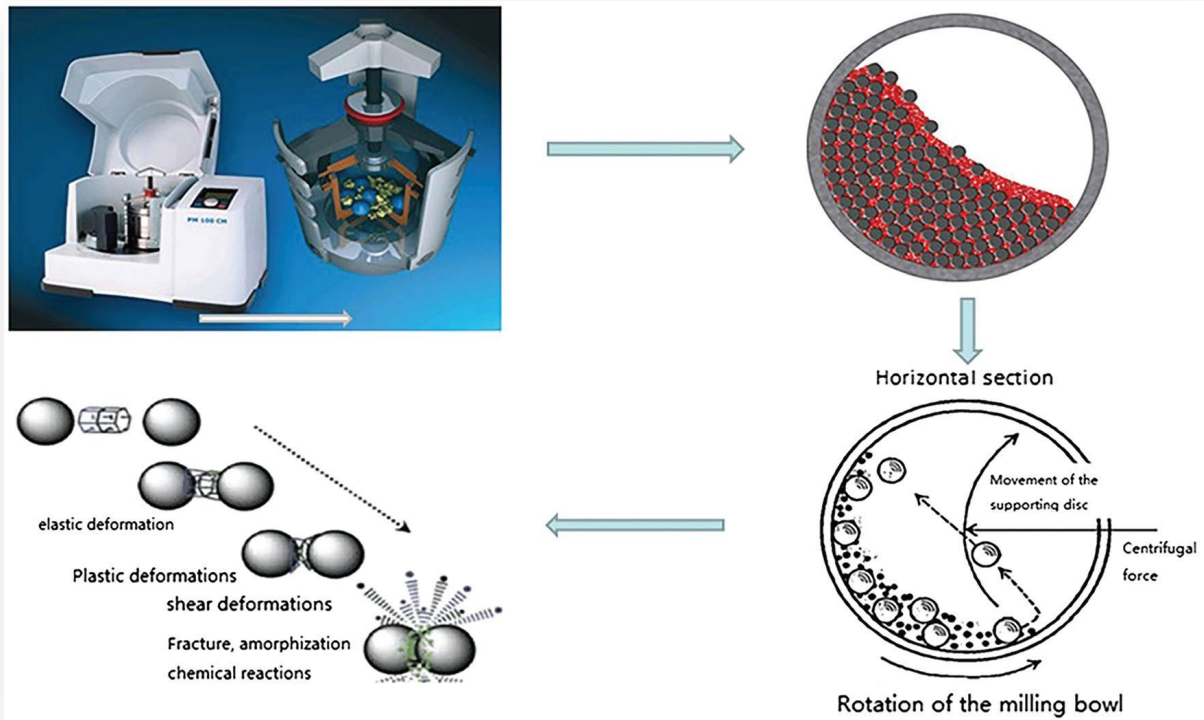
- **бързо** производство в големи количества, което го прави идеален **за търговско производство**;
- **трудно регулиране** на точен размер и форма, възможности за повече грешки, тъй като е трудно да се преобразуват материали в наномащаб.
- **МНОГО ПО-СКЪП** – скъпи машини, необходимост от чисти стаи

Методът «отдолу нагоре» (химични методи)

- **много по-евтин**
- **по-малки размери на продукта**
- **еднакъв и контролируем размер и форма**
- **по-продължителен,**

И при двата метода на нанопроизводство има възможност за замърсяване!

Физични методи - механично смилане



[S. Zhuang et al, Int. J. Energy Res., 2016, 40, 2136–2149]

Принцип - смилане с топки

- еластична деформация ->
- пластична деформация ->
- счупване, до аморфно състояние

Предназначение:

- За производство от насипни материали
- За получаване на смеси от различни фази
- За нанокompозити

Приложение

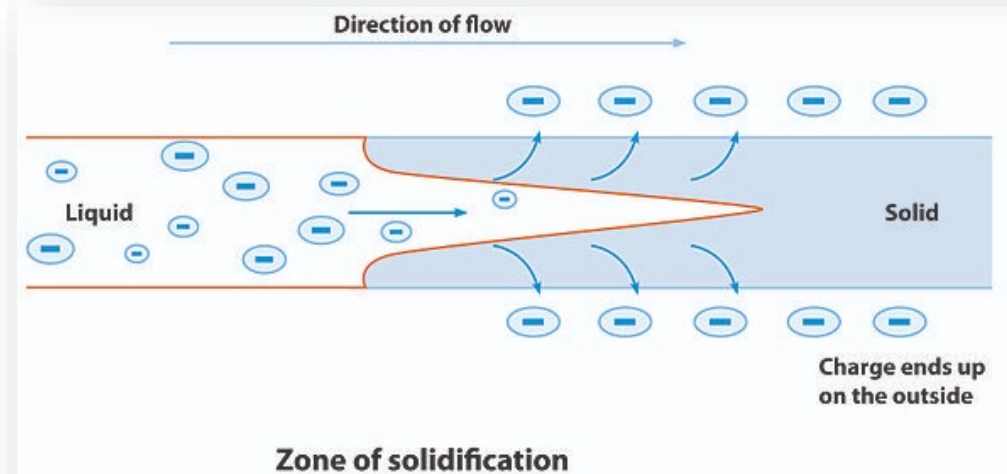
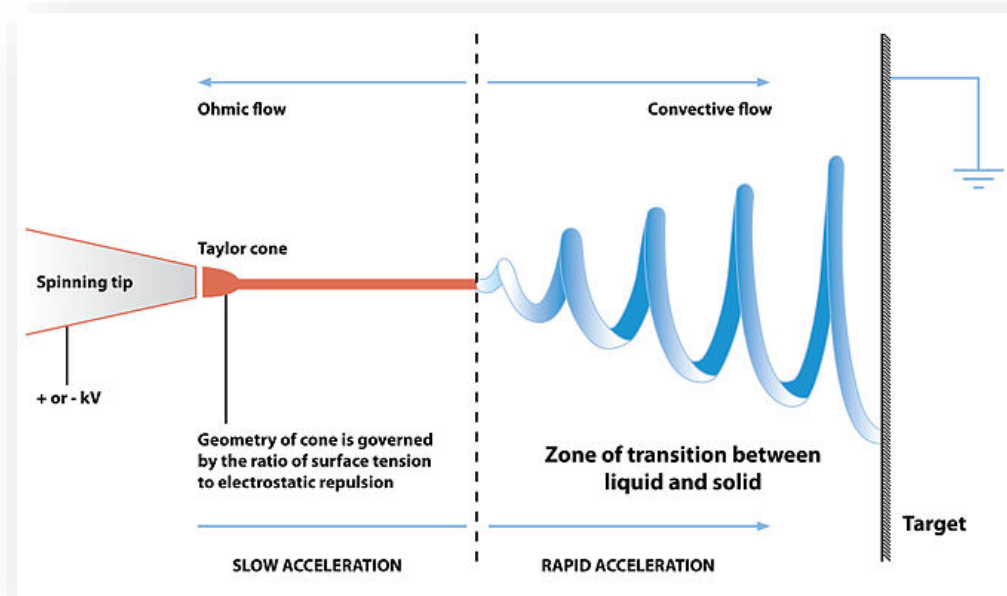
- Al- сплави, усилен с оксиди и карбид, устойчиви на износване напръскващи покрития,
- наносплави на базата на Al/Ni/Cu и др.;
- въглеродни наноматериали – считат се за нов клас наноматериали

Материали, получени чрез **механично смилане**

Type of NPs	Size of metallic powder	Ball miller model	Milling speed	Milling time
ZnO	≈0.6–1 μm	Horizontal Oscillatory Mill (Retsch, PM400)		2–50 h
ZnO	500 nm,	Horizontal Oscillatory Mill (Retsch MM2)		1 h
ZnO	ZnO powder			40 h
CuO	Cupric Acetate	Ultrasonic Wave-Assisted Ball Milling	256 r/min	
CuO	60 μm		450 (rpm)	0–60 h
TiO ₂	~ 0.5 mm	Szegvari Attritor	400 rpm	10 h
TiO ₂	TiOSO ₄ .xH ₂ SO ₄ and NaCl powders	–	400 rpm	4 h
				5 h
				6 h
TiO ₂	FineTi and Fe powder (40 μm)	Planetary Ball Mill PM 400/2 (RETSCH, Germany)	0 rpm 250rpm 300rpm 350rpm	5 h
Ag	Ag ₂ O powder (5–40 μm)			95 h 22 h

I. Ijaz et al, Green Chemistry Letters and Reviews, 13(2020) 223
<https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>

Физични методи - **електроспининг**



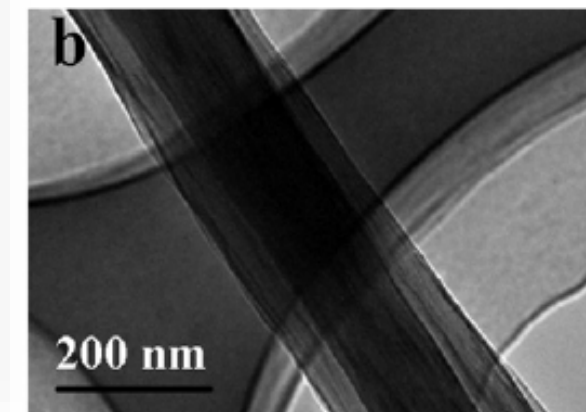
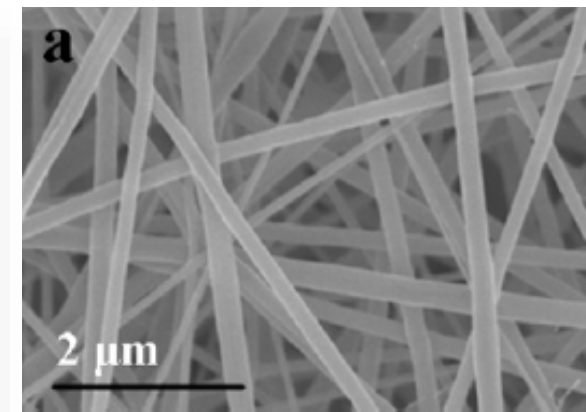
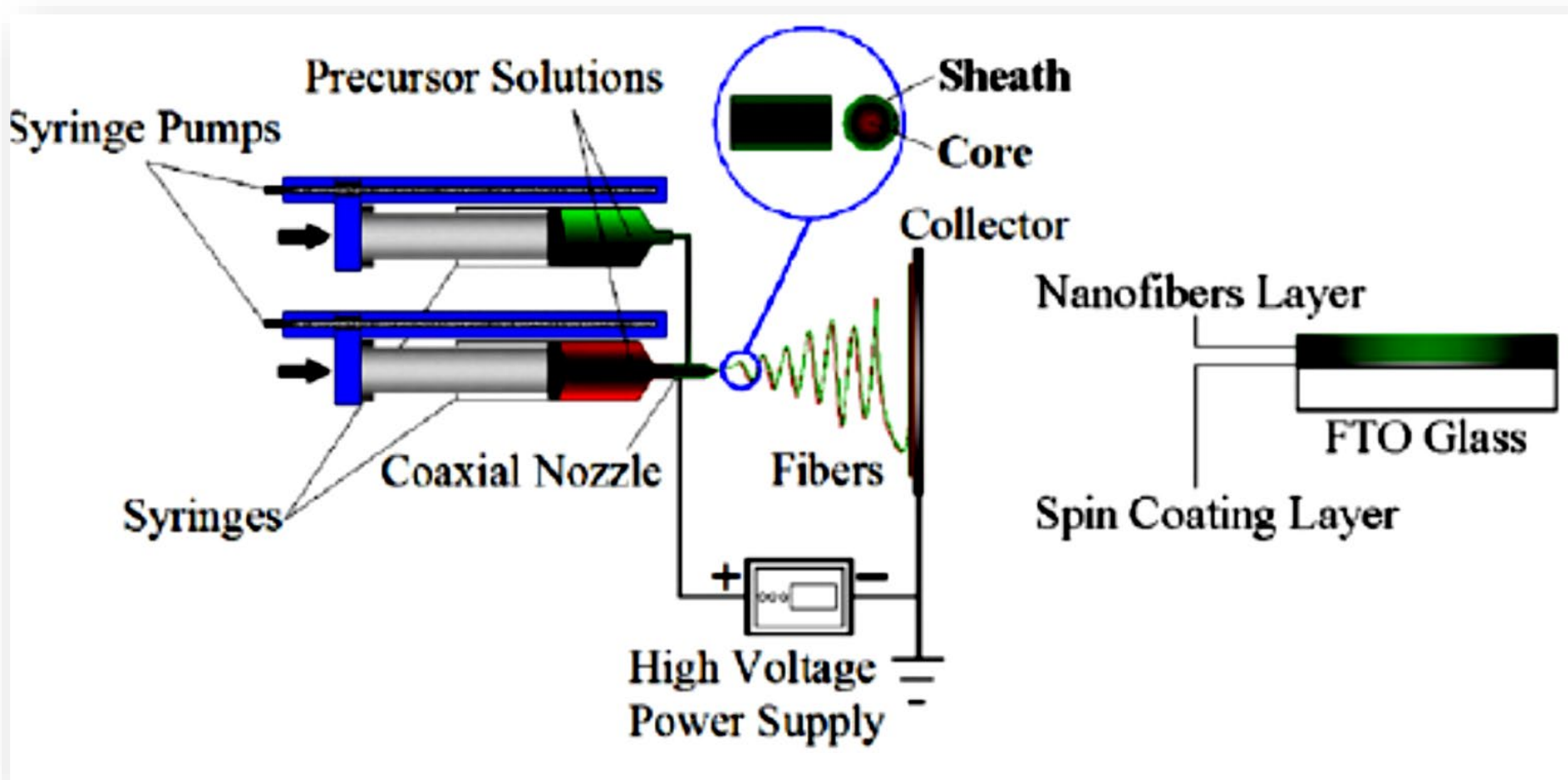
Принцип – „предене“ на нановлакна през тънка дюза до дължина няколко cm

Предназначение:

- за производство на нановлакна от полимери
- възможност за получаване на коаксиални нановлакна с две дюзи
- разработването на влакна от типа ядро-черупка, кухи полимерни, неорганични, органични и хибридни материали

Физични методи - електроспининг

Схема за коаксиален електроспининг



TiO₂/ZnO core–sheath NFs

Физични методи - литография

Принцип - получаване на наноархитектури чрез фокусиран лъч светлина или електрони

Видове:

- с маска – пренасяне върху голяма повърхност на изображения (модели) чрез специфична маска (шаблон).

фотолитография, литография с наноотпечатъци, мека литография;

- без маска – произволно „писане“ на наноразмерни изображения чрез директно фокусирано облъчване на повърхността. 3D микро- и наноизображения могат да се постигнат чрез йонно имплантиране с фокусиран йонен лъч в комбинация с химично ецване.

Приложение

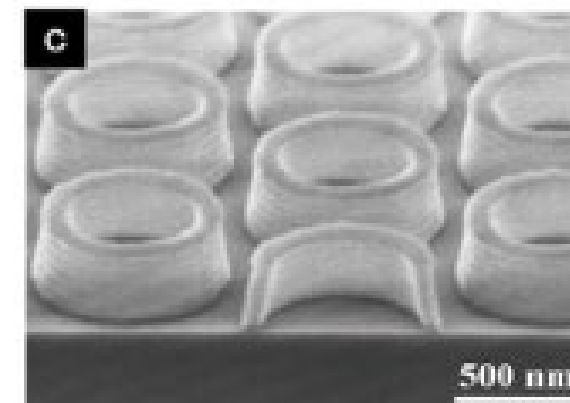
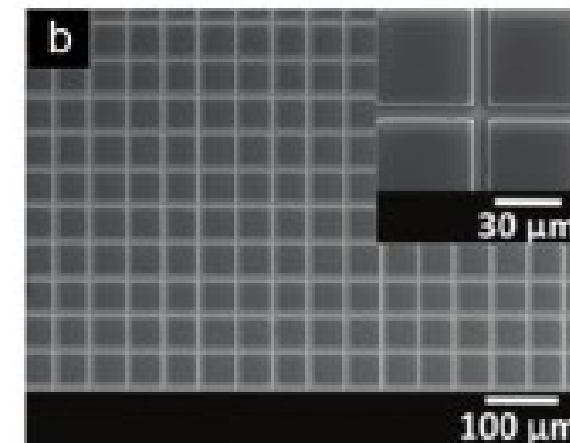
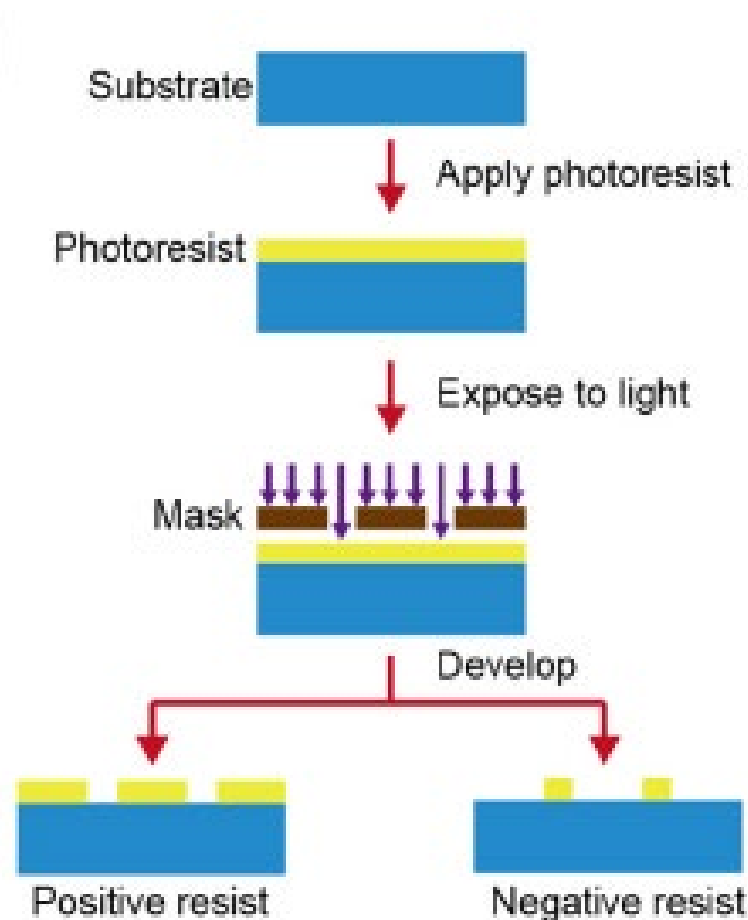
- Al- сплави, усилен с оксиди и карбид, устойчиви на износване напръскващи покрития,
- наносплави на базата на Al/Ni/Cu и др.;
- въглеродни наноматериали – считат се за нов клас наноматериали

Физични методи - литография

мрежа от пътечки с ширина 2 μm и разстояние 50 μm

Фотолитография през маска – използва светлина за пренасяне на геометричен модел към фоточувствителен резист върху субстрата. След серия от химични обработки или ецване се отлага нов материал.

- Резолуцията може да се подобри до стотици nm чрез маски с фазово изместване



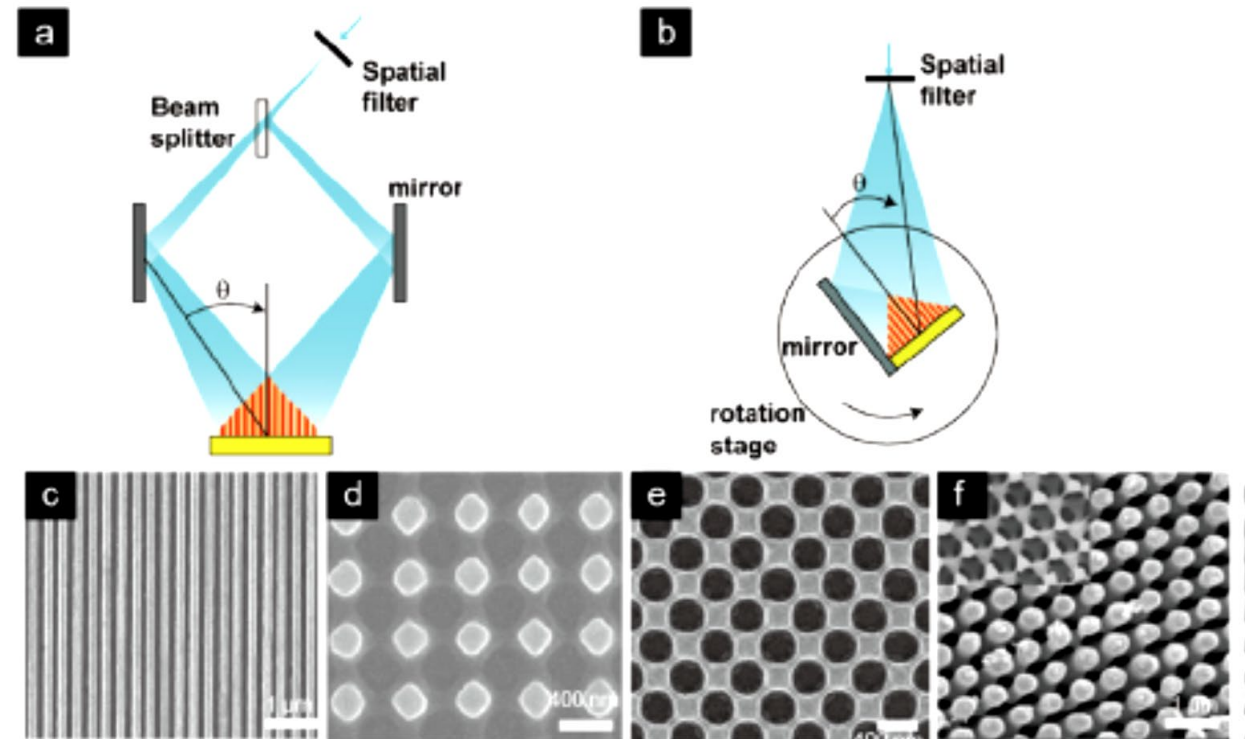
Пръстеновидни структури с диаметър 870 nm при облъчване на честотно чувствителна маска

Физични методи - литография

Интерференчна литография

(без маска) – еднократно кратко излагане на фоторезист на кохерентни светлинни вълни създава периодични модели на наномащаб с висока плътност върху голяма площ.

- Приложение – за производство на дисплеи, активни субстрати с раманово разсейване, слънчеви клетки, магнитни устройства и др.

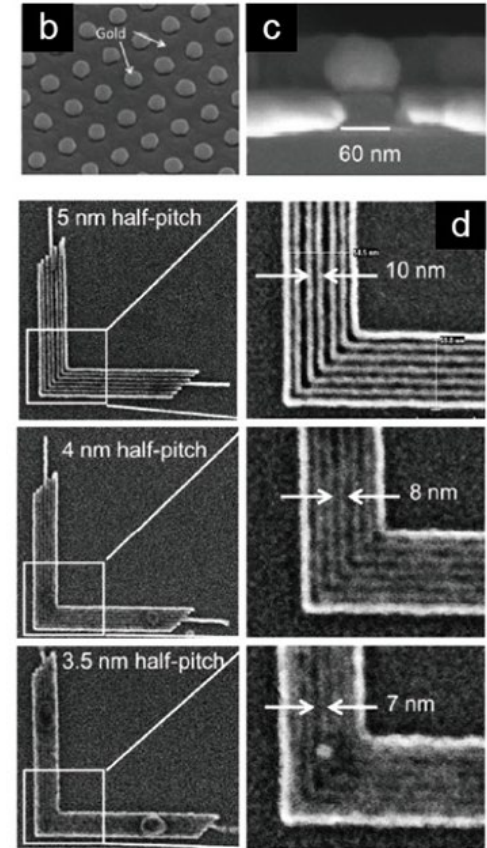
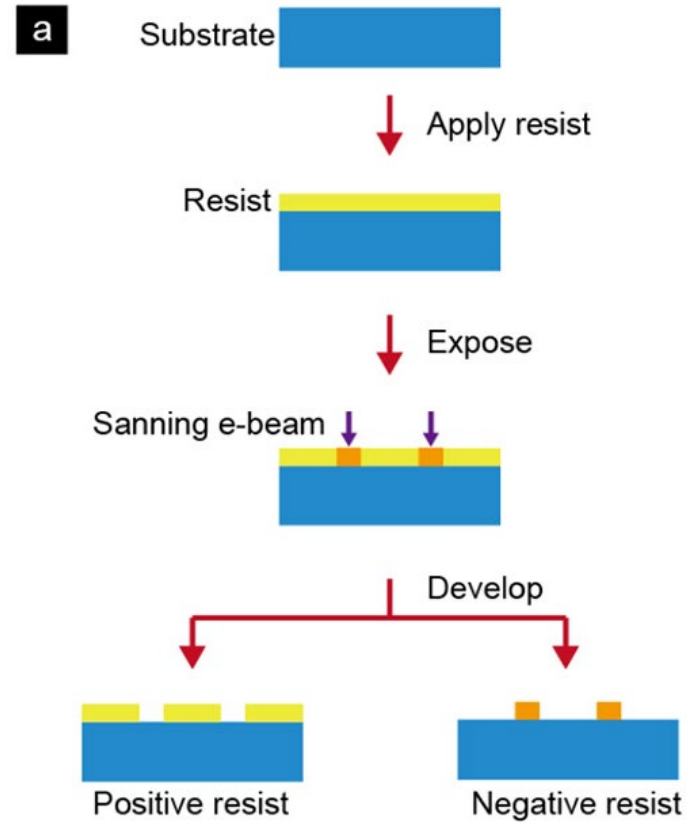


два кохерентни лъча, генерирани от един лазерен източник, интерференчната картина се фокусира върху повърхността

Физични методи - литография

Литография с електронен лъч (без маска) – електроните се фокусират и ускоряват към тънък електронно чувствителен резистивен слой върху субстрата. Електроните си взаимодействат със слоя до модифициране на химични свойства (например разтворимост). Изображението се получава чрез потапяне на оголения резист в разтвор за проявяване.

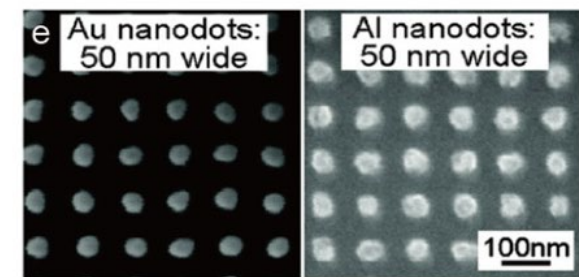
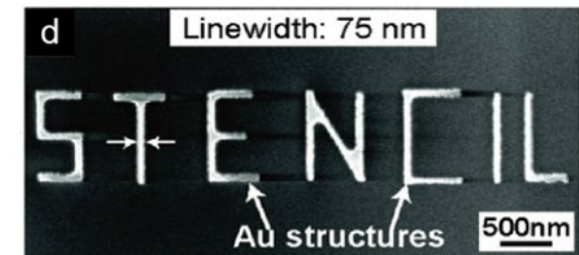
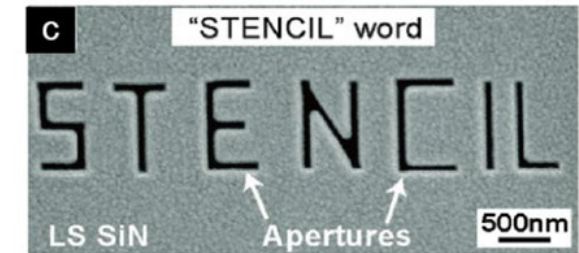
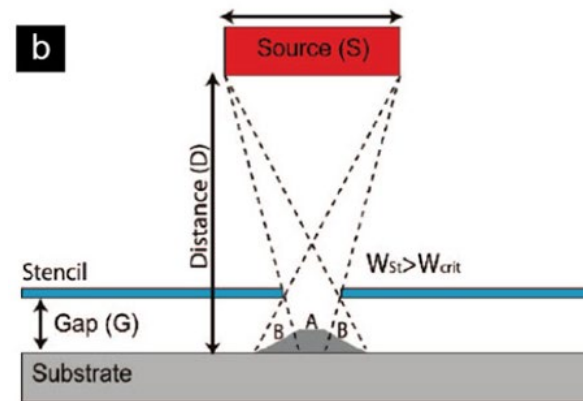
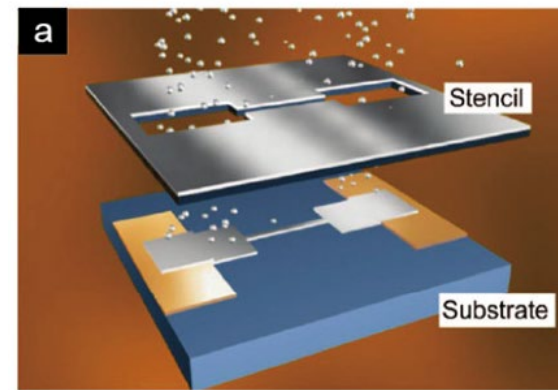
- **Приложение** – за получаване на произволни наноразмерни модели и 3-D micro- и наноструктури.



Физични методи - литография

Литография с наностенсил (с маска) – прост метод, който не използва резистивен слой, топлинна или химическа обработка на субстратите.

- Шаблон - изработен чрез лазерна интерференционна литография, литография с електронни лъчи или литография с фокусиран йонен лъч;
- Адитивен (йонна имплантация) или субтрактивен метод (йонно ецване);
- **Приложение** – за производство на наноразмерни модели с помощта на шаблони (маски за сенки) с нанометрови отвори.

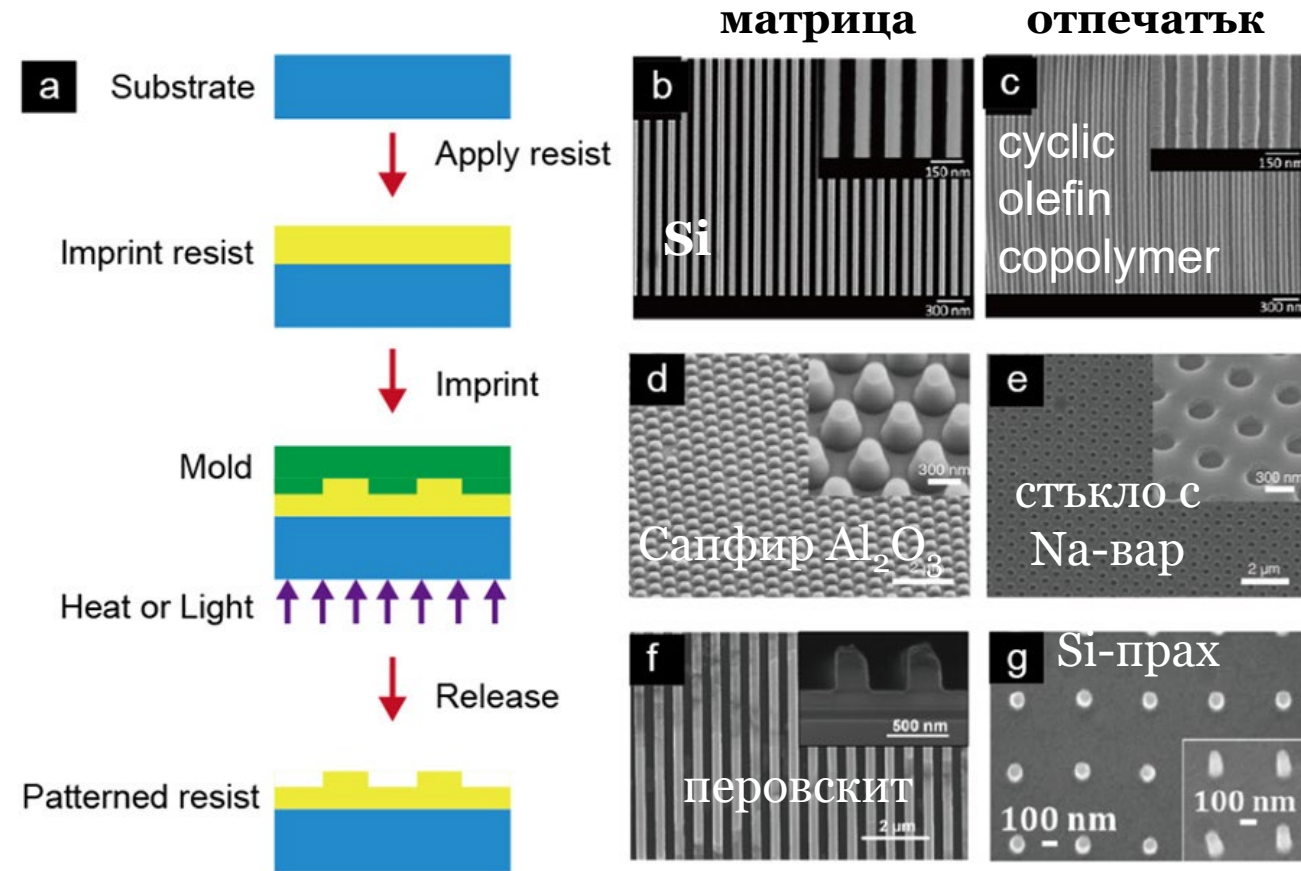


масиви от Au и Al наноточки от 25 до 200 nm върху Si и гъвкави субстрати, проявяващи локализиран повърхностен плазмонен резонанс

Физични методи - литография

Литография с наноотпечатък (без маска) – поставяне на твърда матрица върху покрита с полимер повърхност, след което едновременно се притиска и нагрява над T_g на полимера, охлаждане до получаване на обърнато изображение върху резиста спрямо това на матрицата

- Не използва сложни и скъпи инструменти
- Полимери – термопластични, UV-втвърдяващи...
- Приложение – за получаване на структури под 5 nm върху полимерния слой или на шаблон за следващо ецване;

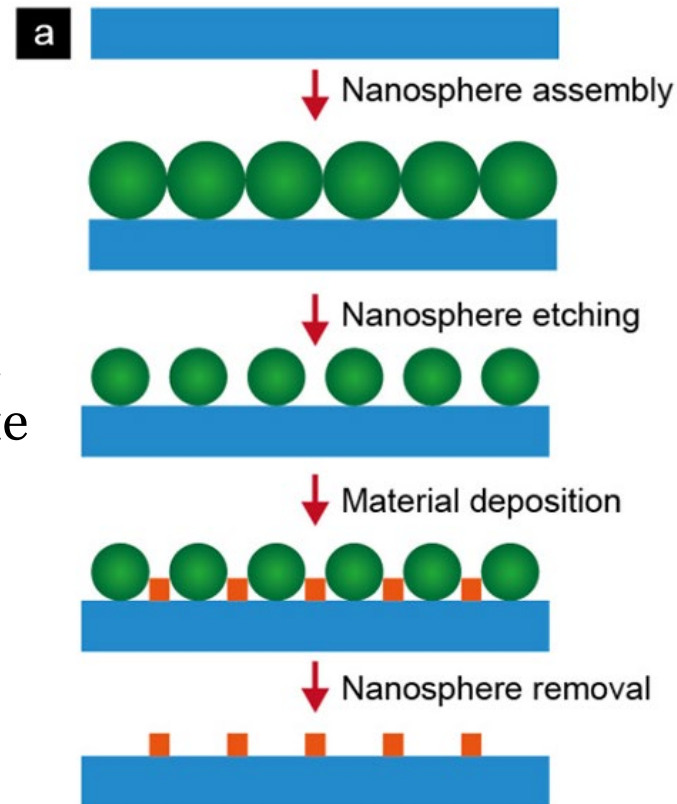


Физични методи - литография

Литография с наносфери (със маска) –

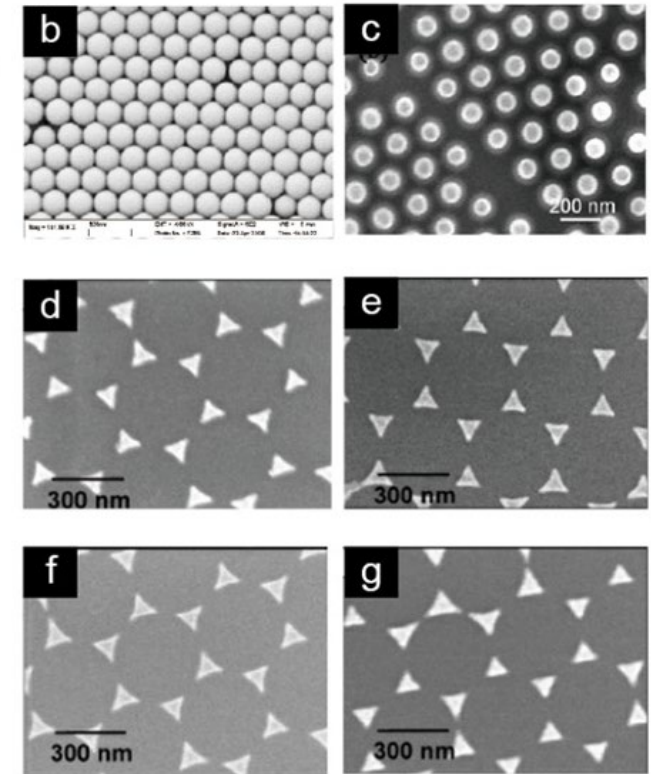
използва явления за само-организация в плътноупакован монослой от наносфери върху субстрата. Изображението се пренася чрез ецване, разпрашаване или отпечатване.

- Възможност за намаляване на размера на сферите чрез кислородно плазмено ецване
- Необходимост от монодисперсни и възпроизводими по размер наночастици.
- Приложение – високо производителна технология с голямо разнообразие от наноразмерни и структури



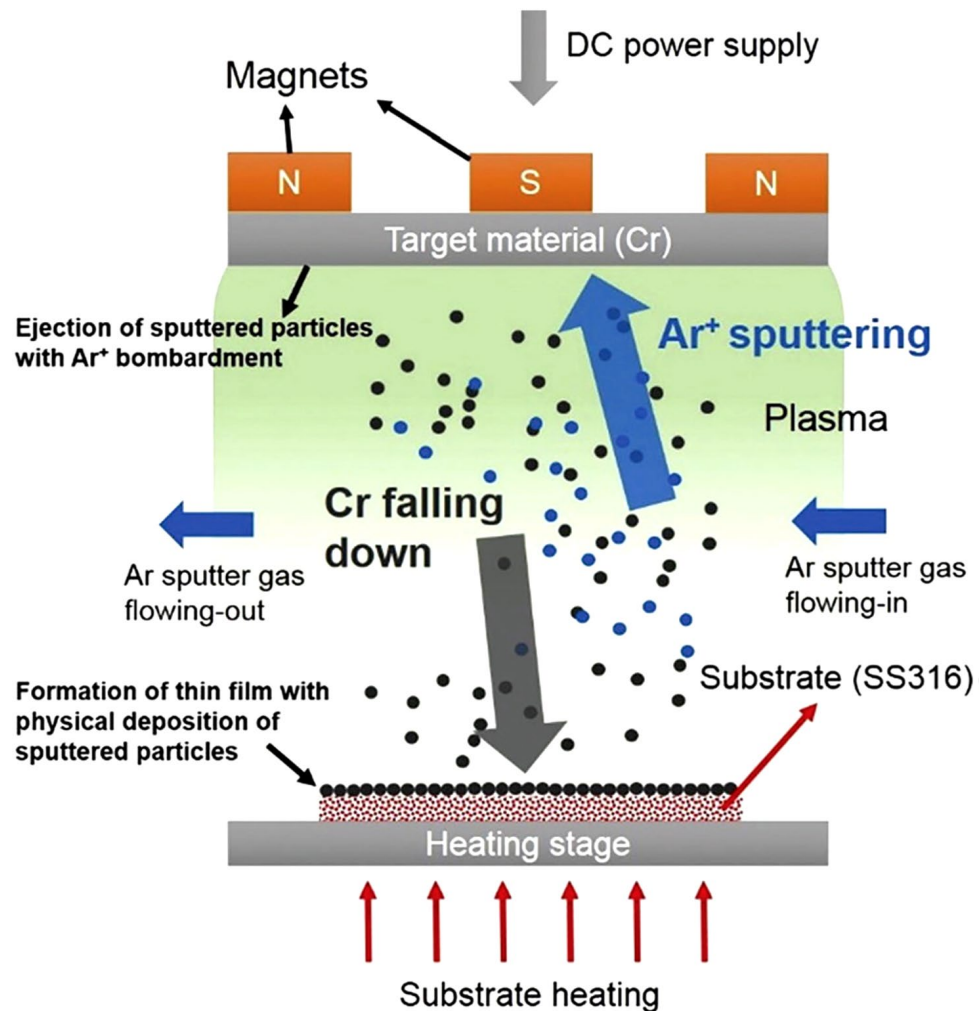
Маска

PS наносфери -> след ецване



Δ -наночастици от Cu

Физични методи - **разпрашване**



Принцип – бомбандиране на твърди повърхности (мишена) с високоенергийни частици (плазма или газ) до откъсване на атомни групи и пренасянето им до покриваната повърхност.

Предназначение:

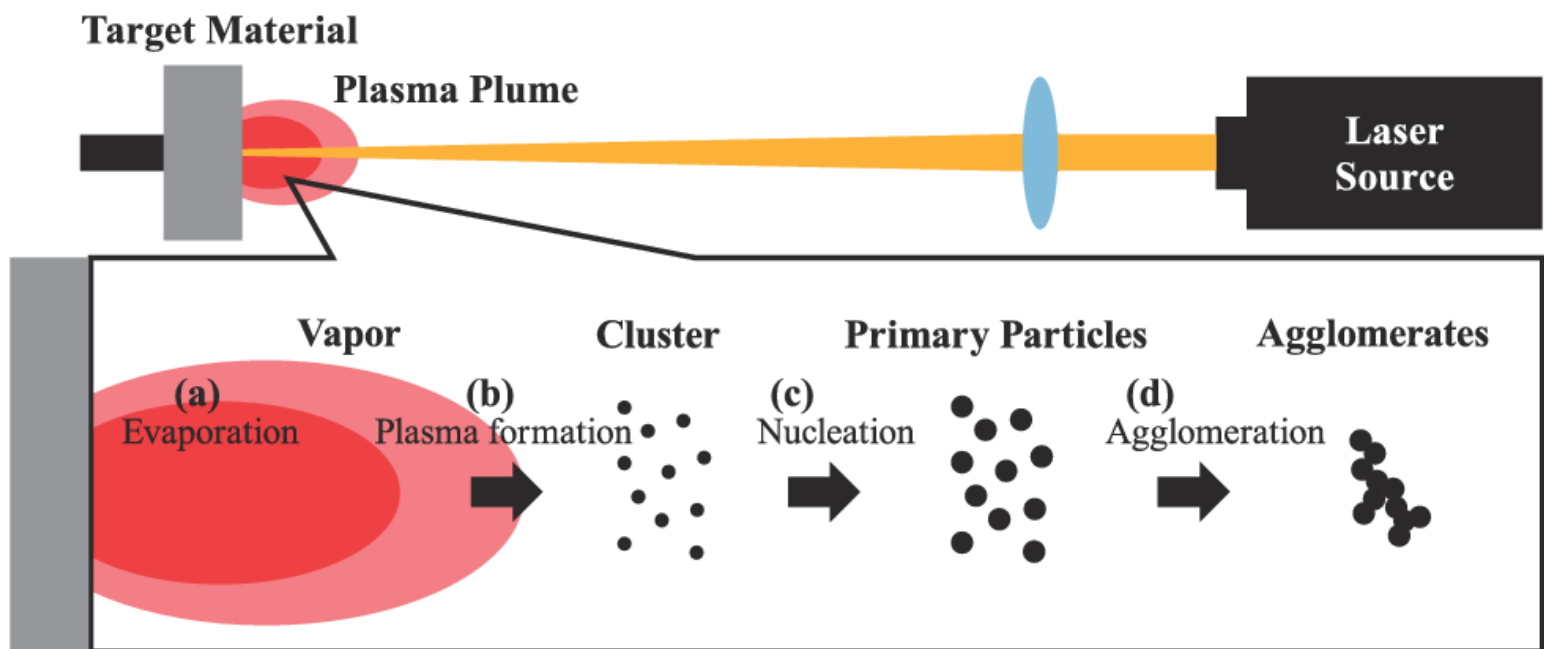
- за получаване на тънки слоеве от материала на катодната мишена;

Наноматериали, получени чрез **разпрашване**

Type of NPs	Solution medium	Pressure and temp	Current and voltage	Sputerig gas	Time duration	Target material	Size of NPs
ZnO	–	5×10^{-3} Torr	–	Argon	300–900s	–	16–20 nm
CuO	0.02M, 0.03M and 0.04M sol of $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ HTMA	3.3 m Torr Room temp	–	Argon	5 min	Copper	~35 nm, ~24 nm and ~22 nm Corresponding to Decrease in Molar concentration
Cu	–	5–20 mTorr –185 °C	–	Argon (20 Sccm)	4 h	Copper	Smallest crystallite size 9 nm
Cu	Pentaerythritol -ethoxylate (PEEL)	2 Pa 20°C	10–100 mA	Argon	8 or 60 min	Copper	2–3 nm
Ti-O	–	111 pa	10 A –1 V to 50 v	Ar-O ₂ (3.5 sccm)	–	–	Diameter range 25–75 nm
TiO ₂	–	0.26 Pa	–	Ar:O ₂ 30:1 Ar:O ₂ 30:1.5 Ar:O ₂ 30:2	–	Ti	~35 nm 28 nm 33 nm
TiO ₂	–	2×10^{-2} Torr	–	Ar (15 sccm)	–	Ti	Size range between 15.6 and 18.3 nm,
Fe ₃ O ₄	–	10, 50 and 100 mTorr	–	–	–	Fe ₃ O ₄ and Fe ₂ O ₃	170 nm Thick film
Fe	–	10–5 mbar	0.25 A	Ar 14–50 (sccm) He 0–20 (Sccm)	–	Fe	10–20 nm possess a cubic morphology. NPs larger than 20 nm possess rhombic
Au	Nitrogen, Ethanol and Water	–	–	–	–	Gold wire	3.5 nm
Sliver	–	5×10^{-6} mbar	50 mA or 150 mA 350 V	Ar	1 or 2 sec	Metallic silver	5.9 ± 1.8 , 5.4 ± 1.3 and 3.8 ± 0.7 nm

Физични методи - лазерна аблация

Принцип – генериране на наночастици от изпаряване на изходния материал или прекурсорът при високоенергийно лазерно облъчване. Методът не използва стабилизиращи агенти или други химикали, което го прави „зелен“.



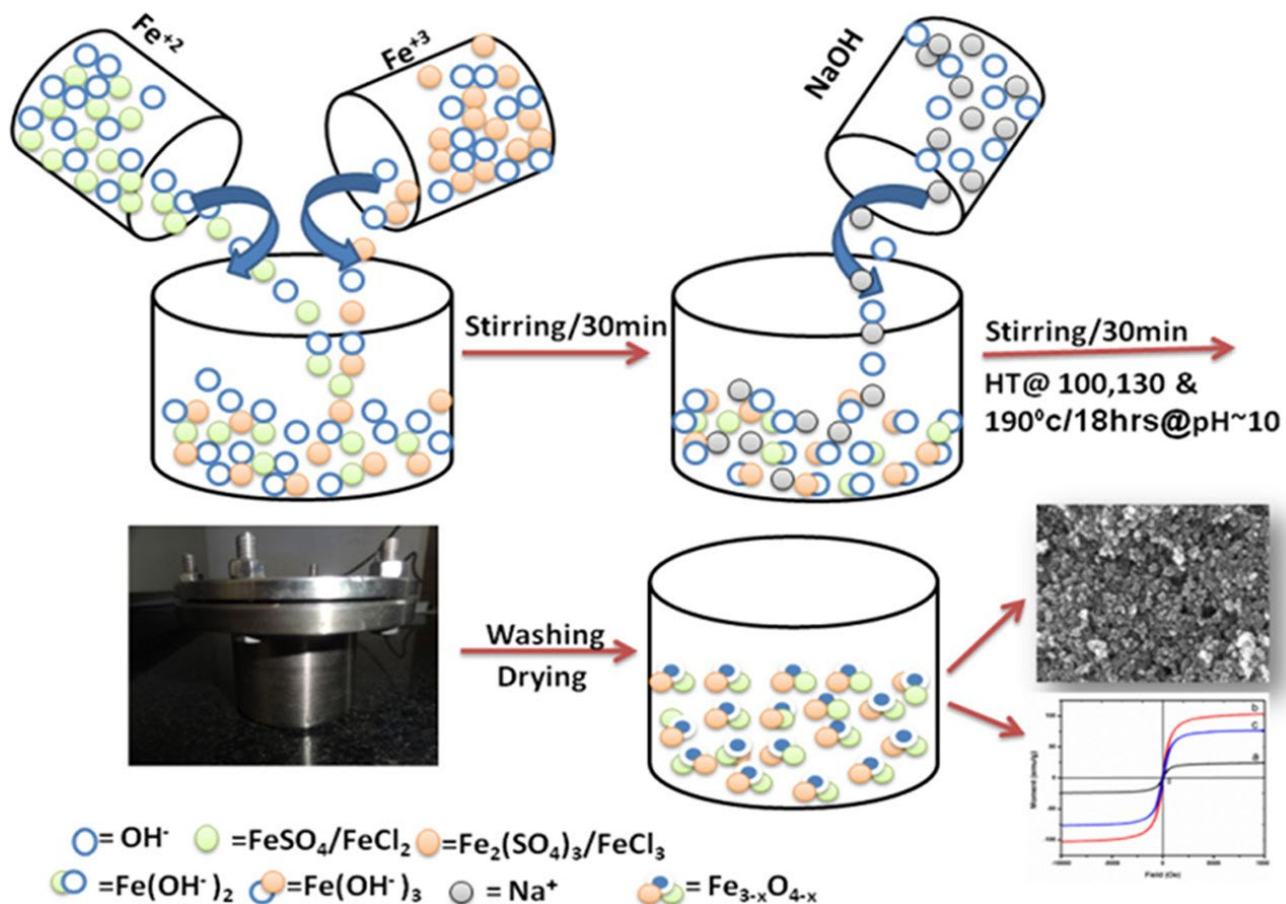
Предназначение:

- за получаване на широк спектър от наноматериали: метални наночастици, въглеродни частици, оксидни композити и керамика;
- при лазерна аблация в течности – до получаване на монодисперсни колоидни разтвори на наночастици без ПАВ или лиганди.

Материали получени чрез лазерна аблация

Type of NPs	Laser source	Abalation duration	Pulse width	Wavelength	Frequency	Target material	Size of NPs
ZnO	Nd-YAG	40 min	100 nm	355 nm	10 Hz	Metallic Zinc Foil	5–19nm
ZnO	Nd-YAG	–	<10 ns	532 nm	6 Hz	Zinc	80.76–102.54 nm
ZnO	Nd-YAG		10 ns	532 nm 1064 nm	10 Hz	Zinc in DDW	35 nm
ZnO ms	Nd-YAG	30 min	1.0 ms	1064 nm	5 Hz	Zinc metal plate	40–119 nm
CuO	Nd-YAG	10 mint	7 ns	1064 nm	5 Hz	Copper	8–10 nm
CuO	Nd-YAG	15 mint	5 ns	532 nm	10 Hz	Metallic copper foil	9–26 nm
CuO	Nd-YAG	10 min	7 ns	1064 nm	5 Hz	Copper metal	8–10 nm
TiO2	Ytterbium Doped Fiber Laser	–	–	–	–	Ti plate	5–25 nm
TiO2	Nd-YAG	30 min	4.5 ns	1062 nm	500 Hz	Titanium	4–35 nm
Au	Nd-YAG	–	8 ns	1062 nm	10 Hz	–	Average diameter of 30 nm
Au	Nd-YAG	4 min	8 ns	1064 nm	1 Hz	pure Au plate	15.12–9.5 nm
Au	Nd-YAG	10 min	7 ns	1064 nm	15 Hz	Pure Gold metal sheet	Average diameter 23.5 nm
Au	Nd-YAG		8.5 nm	1064 nm	5 Hz	Au plate	50 nm in diameter
Ag	Nd-YAG		20 ns	1064 nm 532 nm	5 Hz	Silver plate	8.5 in diameter
Ag	Nd-YAG	5 min	10 ns	532 nm	10 Hz	Silver	2–5 nm
Ag	Nd-YAG	30 min	10 ns	532 nm	30 Hz	Silver plate	In ethylene glycol 22 nm or in chitosan is about 10 nm
Ag	Nd-YAG		7 ns	1064 nm	600 kHz	Silver foil	10 nm

Химични методи – хидротермален метод (солвотермален)



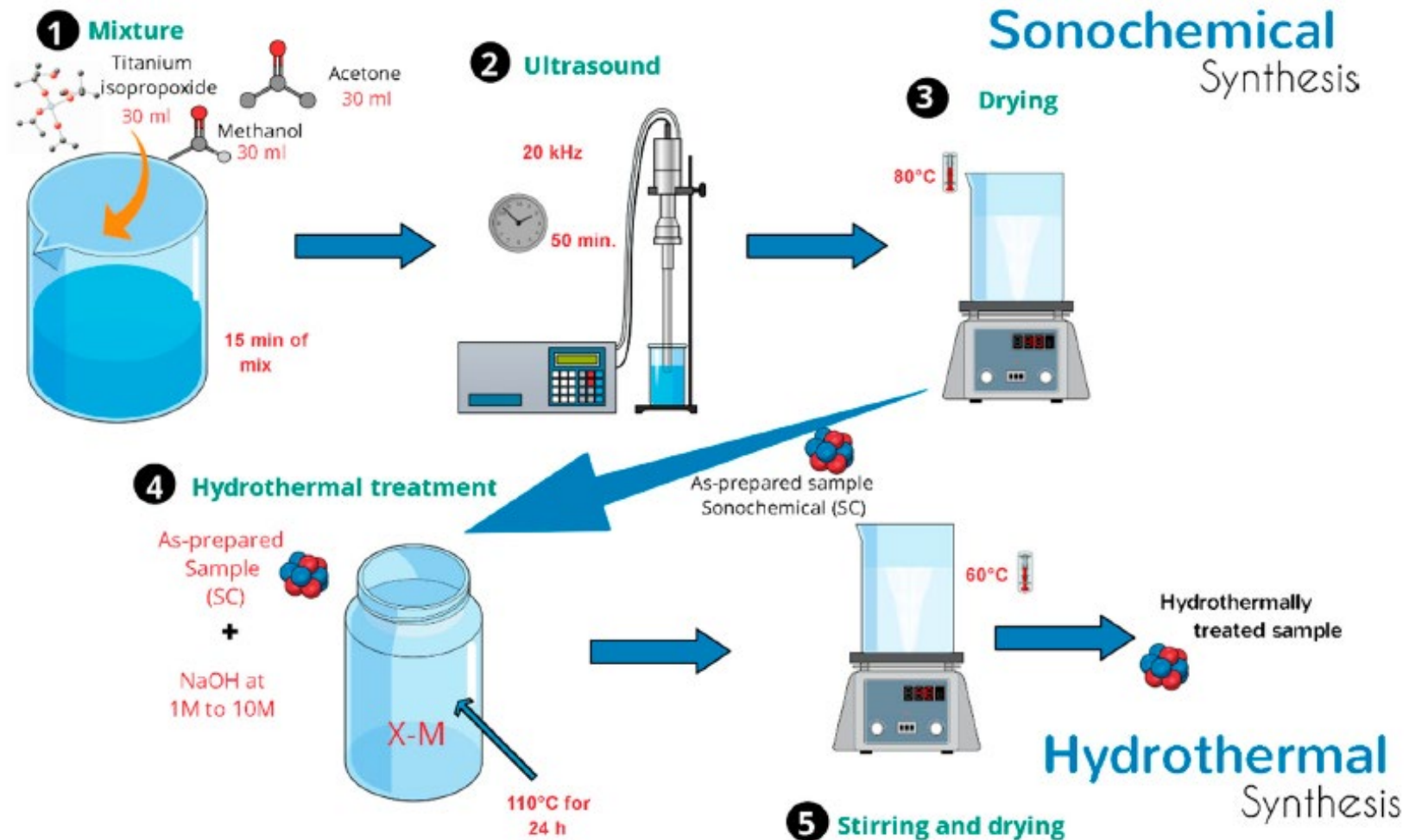
Принцип – хетерогенна реакция във водна среда при високо Р и Т в херметично затворен реактор.

Може да се използва в комбинация с микровълни

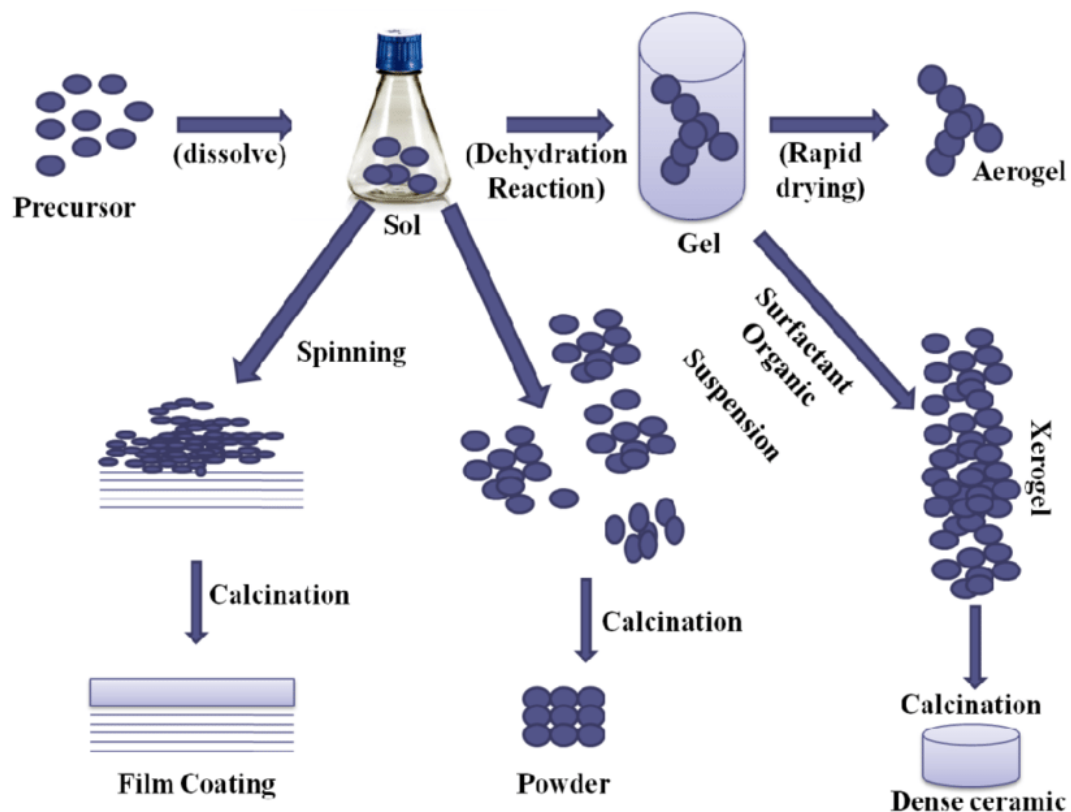
Предназначение:

- за производство на наноструктурирани материали – метални жички, оксидни нановлакна, нанослоеви и наносфери

Химични методи - хидротермален метод (солвотермален)



Химични методи - **зол-гел метод**



Принцип – течният прекурсор се трансформира в зол, който се превръща в мрежова структура, която се нарича гел.

Етапи:

- Хидролиза – преобразуване на течния прекурсор в зол
- Кондензация – образуване на хидроксо- или оксо-мостове до вискозни метал-хидроксо полимери с порести структури (гелове)
- Стареење – намаляване на поръзността
- Сушене – отстраняване на разтворителя от гела

Предназначение:

- за синтез на металооксидни наночастици

Химични методи - CVD

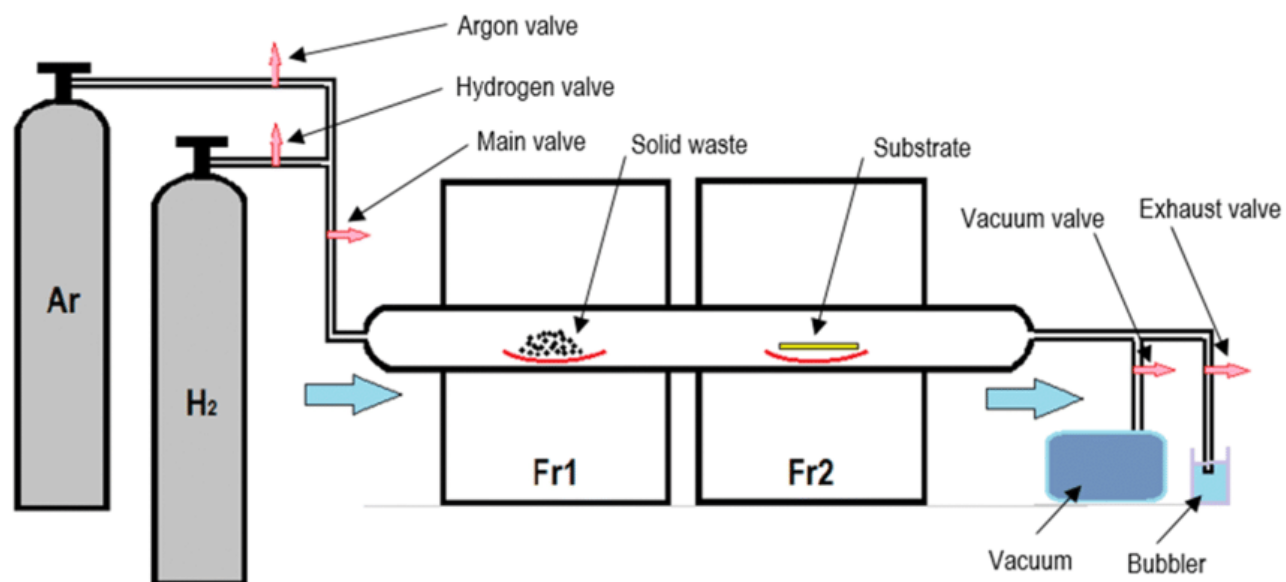
Принцип – образуване на тънък филм чрез химична реакция на прекурсори в парна фаза върху предварително нагрят субстрат до високи температури. Високата температура в камерата води до разграждане на прекурсора .

Прекурсорът е подходящ за CVD, ако:

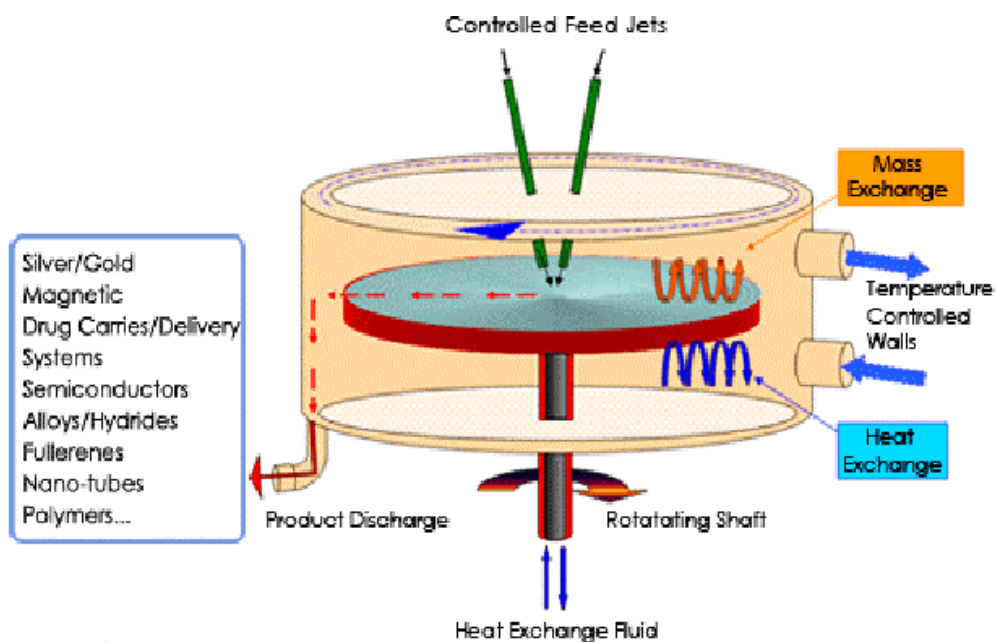
- има подходяща летливост
- висока химична чистота
- стабилност по време на изпаряването;
- разлагането му не трябва да води до остатъчни примеси;
- ниска цена;
- максимално безопасен ;
- с дълъг срок на годност.

Предназначение:

- за синтез на двуизмерни наноматериали



Химични методи - въртене (spinning)



Принцип – процес с непрекъснат поток - > непрекъснато подаване на реакционна смес върху нагрятата въртяща се повърхност и използване на центробежни сили за контрол на размера и структурата на частиците.

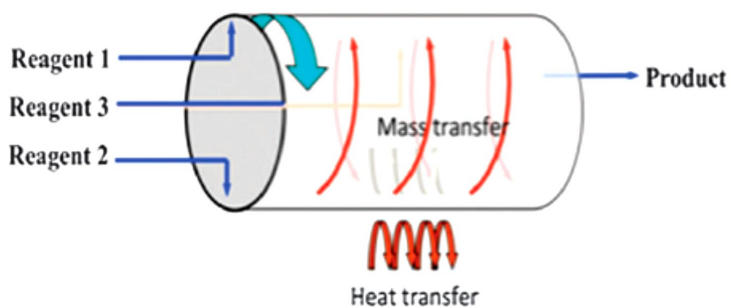
- формиране на тънки, фрагментирани слоеве, с високо съотношение повърхност към обем => силно взаимодействие с околната среда и равномерно нагриване на реакционната смес.

Апаратура:

- ротиращ диск с контрол на температура и скорост на въртене (до 13000 rpm)
- Дюзи с контрол на подавания флуид

Предназначение:

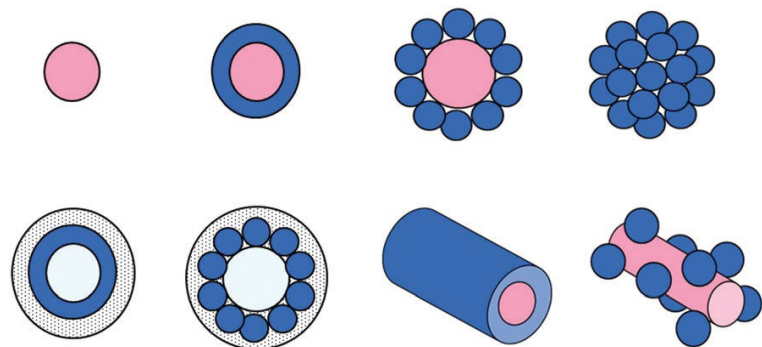
- за получаване на



Химични методи - въртене (spinning)

Контролирани параметри:

- скорост на въртене
- скорост на подаваните реагенти
- концентрация и рН
- температура
- реактивен или инертен газ
- разтворители и алтернативна реакционна среда

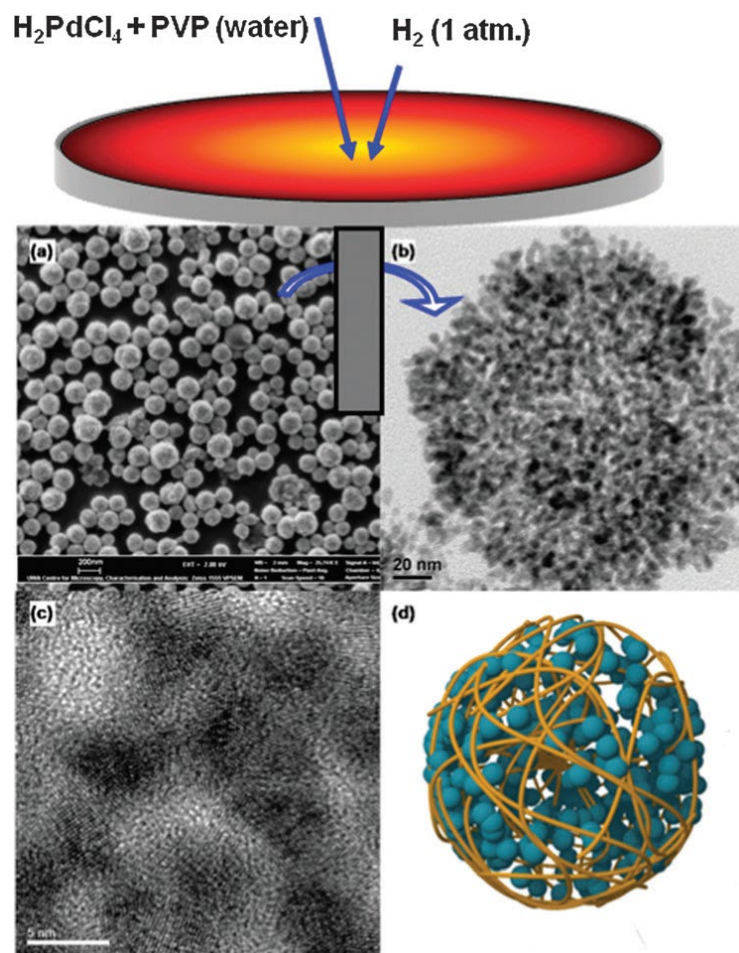


Предимства:

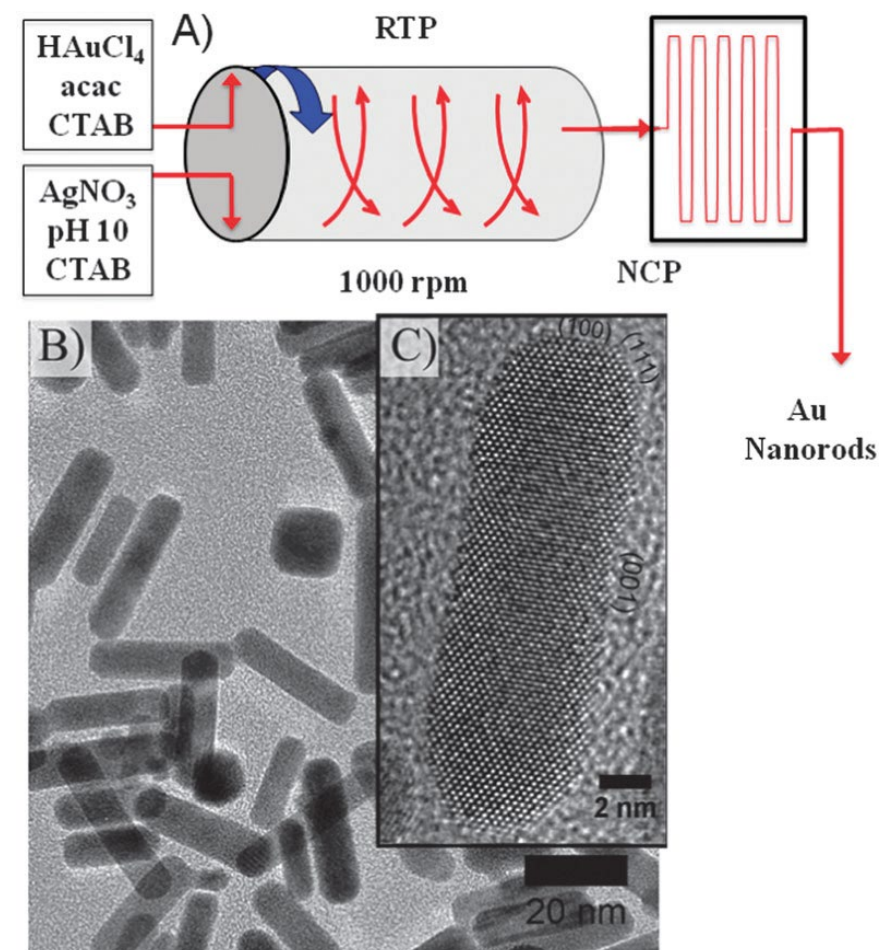
- отлично смесване между течните потоци
- постоянни характеристики на потока
- висок обмен на течност-пари, топлина-маса
- енергийна ефективност
- възможност за фотохимични реакции
- непрекъснат процес
- контролируемо и кратко време за престой, при необходимост реакционната смес се рециклира или се свързват последователно няколко аппарата.

наноструктури, получавани чрез процеси „отдолу нагоре“ с помощта въртене или ротиране

Химични методи - въртене (spinning)



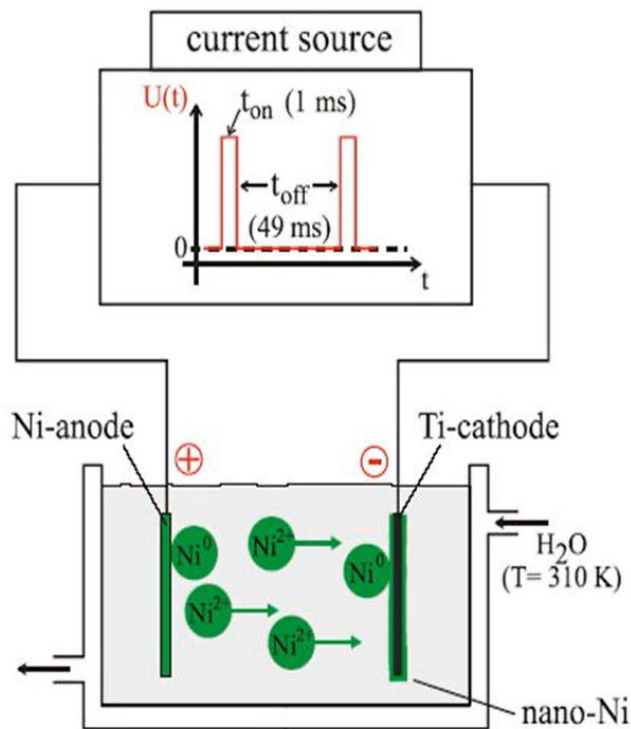
Pd-наносфери в диелектрично скеле от PVP
(мащабна лента: 200 nm)



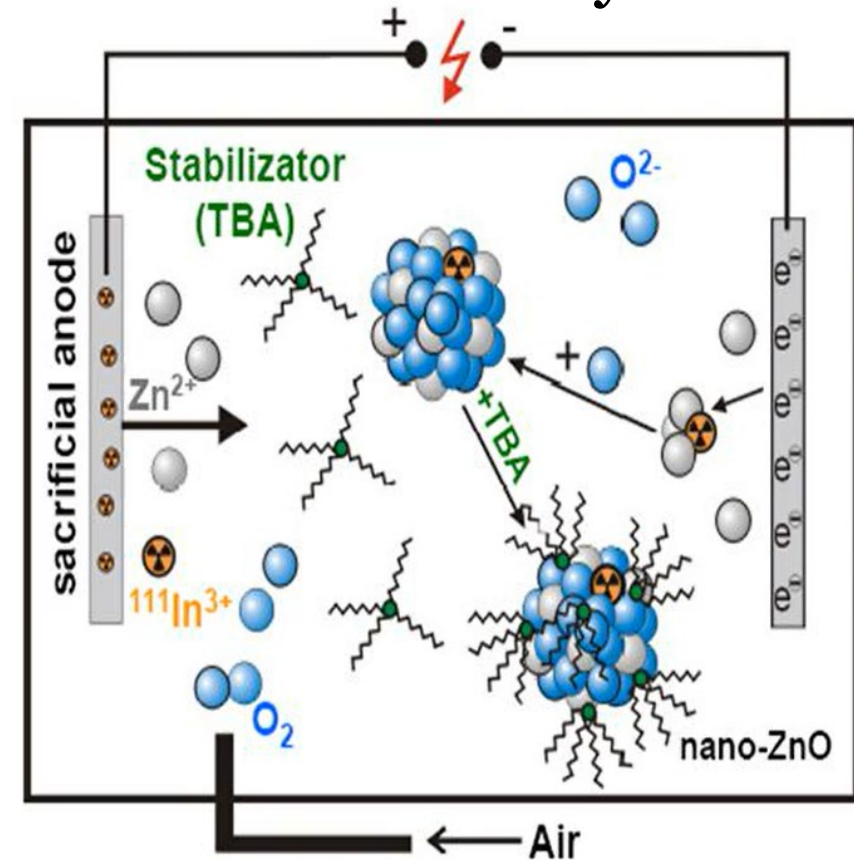
синтез на златни нанопръчки

Електрохимичен синтез на наноразмерни структури

- Импулсно електроотлагане



- Отлагане при окислителни условия



Електрохимичен синтез на наноразмерни структури

Принцип – чрез контрол на електричните параметри (ток или потенциал) за формиране на наноструктури върху електродната повърхност или в обема на разтвора;

- с помощта на добавки и шаблони в разтвор или присадени върху метални или проводими полимерни подложки със специално функционализирани повърхностни;

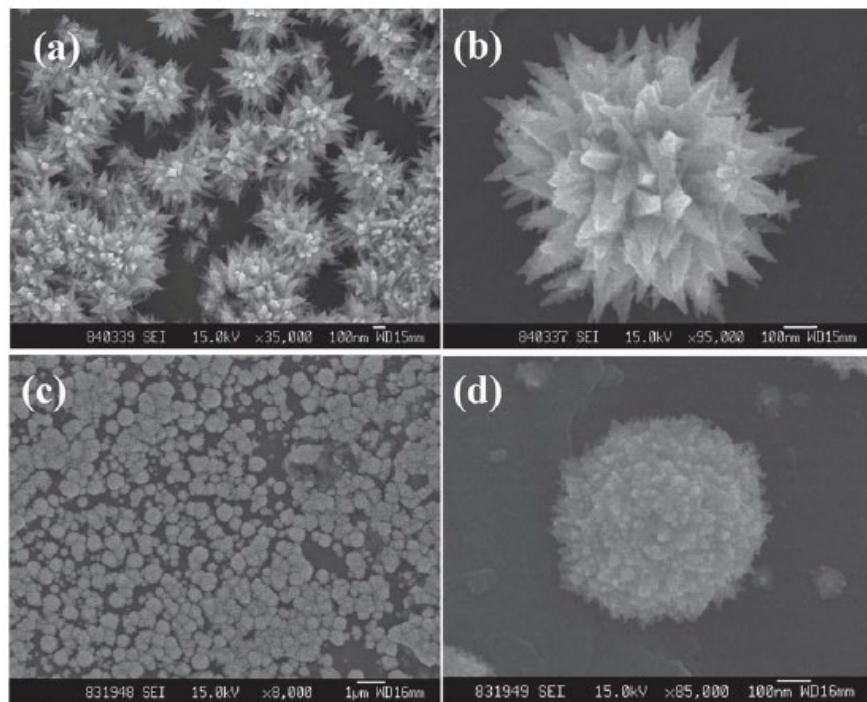
Предимства:

- прост и високо ефективен метод
- ниска цена;
- ниска работна температура;
- висока чистота;
- висока възпроизводимост;
- екологичност.

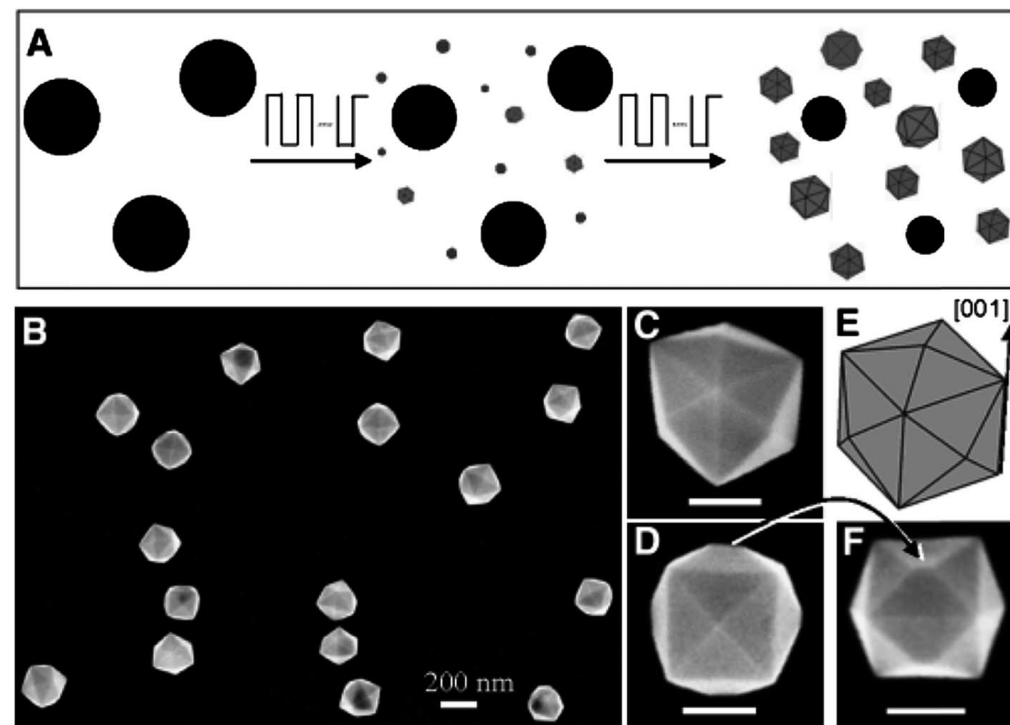
Предназначение:

- за синтез на наноструктури (нанопръти, наножици, нанотръбични, нанообвивки, дендрити и композити);

Електрохимичен синтез на наноразмерни структури

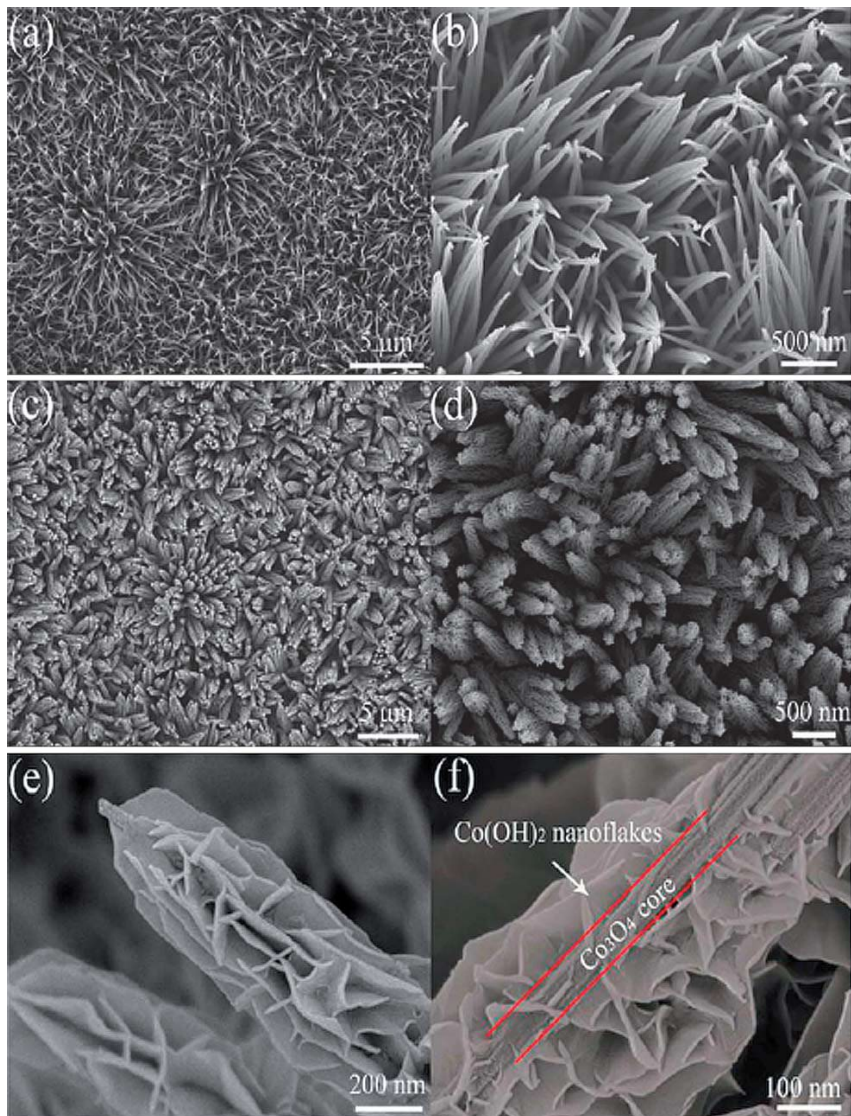


получени Pt наноцветя, приготвени в разтвор от $0,005 \text{ M H}_2\text{PtCl}_6 + 0,01 \text{ M}$ янтарна киселина при потенциал $0,4 \text{ V}$ за 650 s ; (c) SEM изображения с ниско и (d) високо увеличение на получените агрегати на Pt наночастици, приготвени в разтвор от $0,005 \text{ M H}_2\text{PtCl}_6 + 0,01 \text{ M}$ тиюрея + $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ PEG при потенциал от $0,4 \text{ V}$ за 650 s



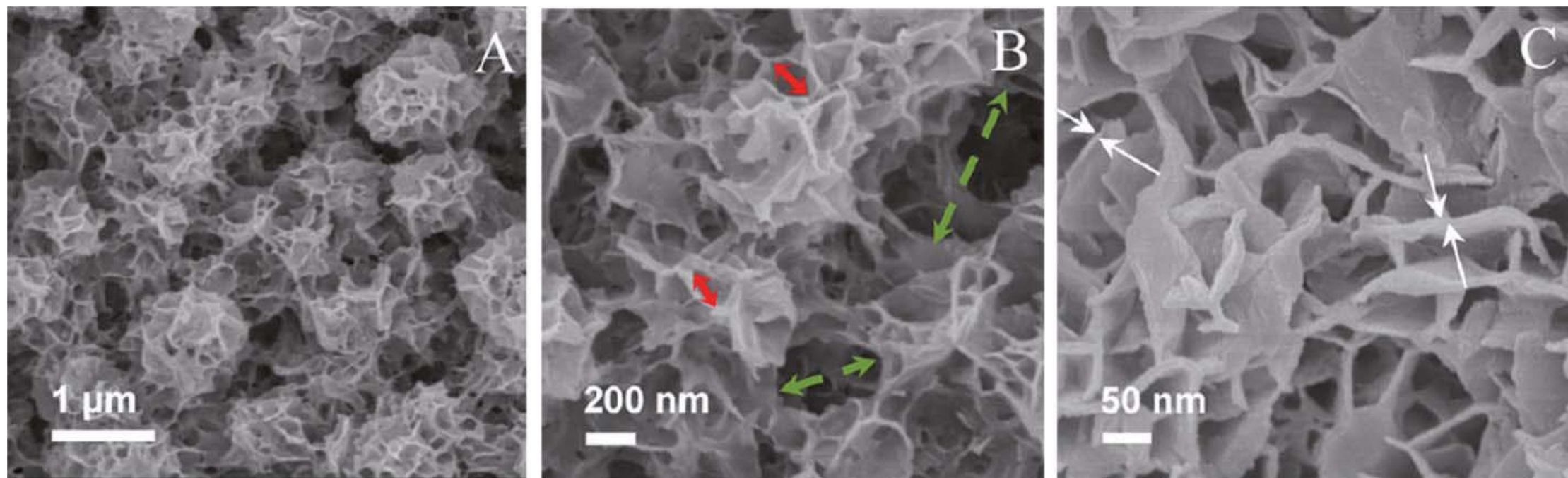
Агломерация на малки Pt наночастици с неправилна форма. Преобразуване на сферични в кристални наночастици под действие на правоъгълни импулси (голямата наносфера се „разтваря“ в по-малки, които в крайна сметка се трансформират във форма на ТНН

Електрохимичен синтез на наноразмерни структури



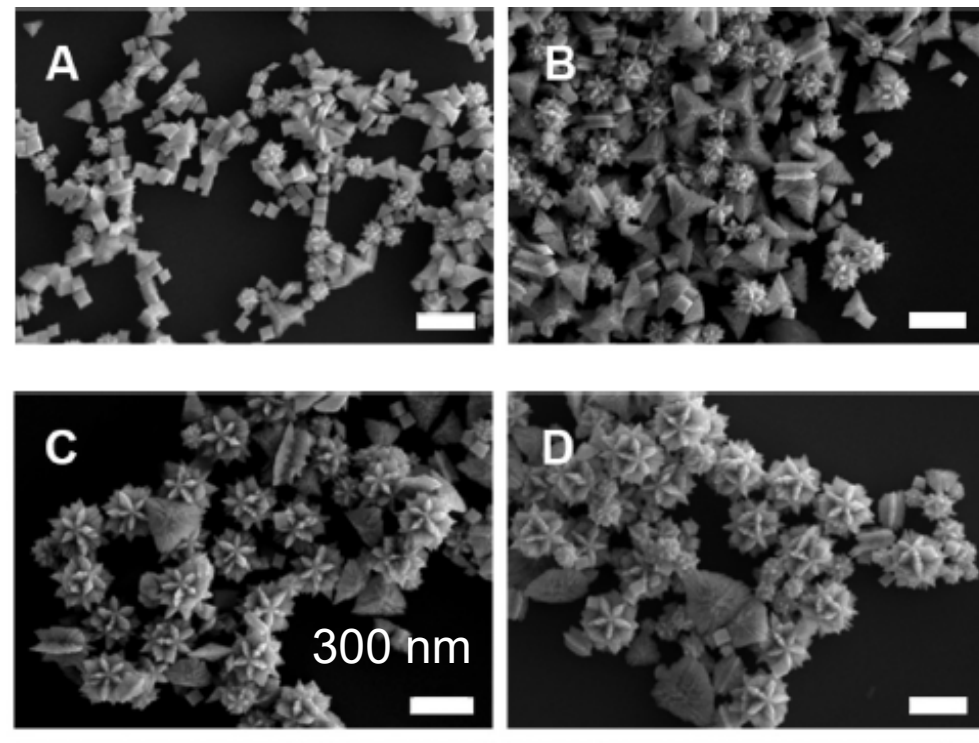
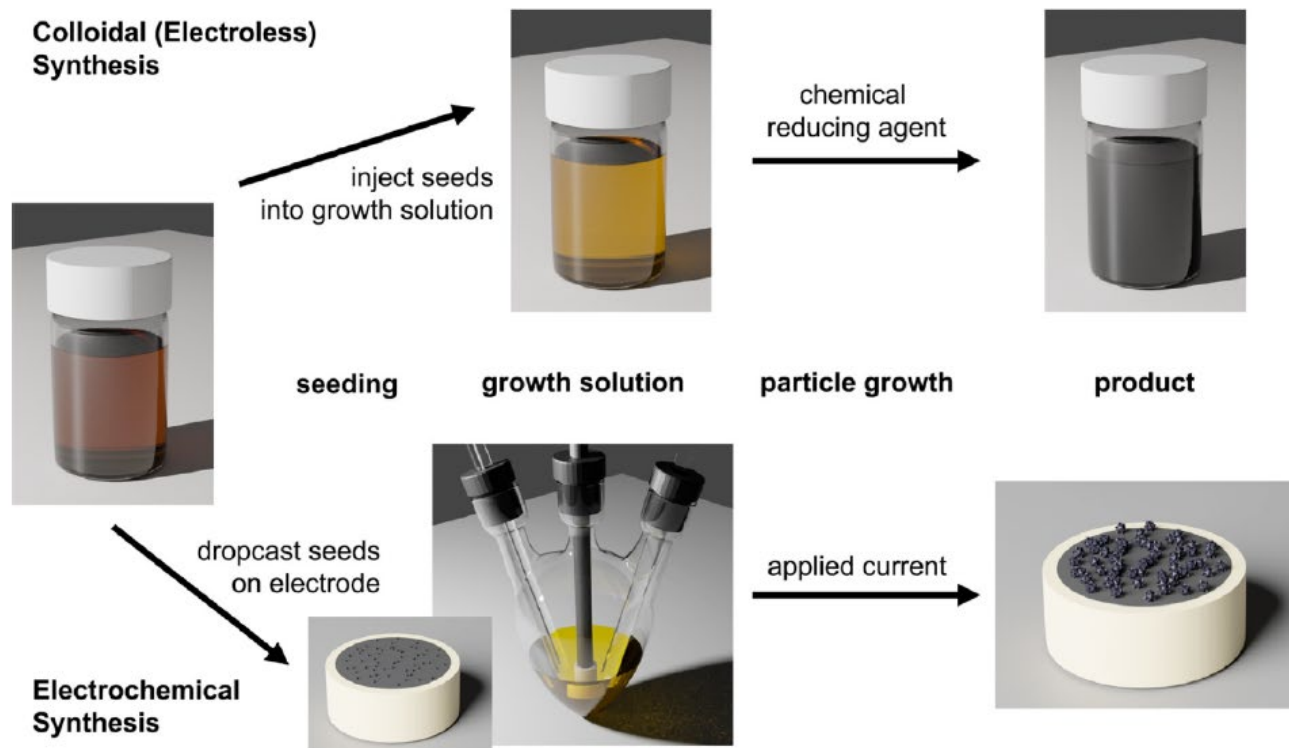
Електроотлагане на $\text{Co}(\text{OH})_2$ нанопластови разклонения върху Co_3O_4 нанопроводници. (а и б) SEM изображения на масиви от наножици Co_3O_4 върху никелова пяна. (с и d) Co_3O_4 - $\text{Co}(\text{OH})_2$ нанопроводни масиви сърцевина-обвивка. (д) фин изглед и (е) профилни изображения на единична наножица с ядро и обвивка)

Електрохимичен синтез на наноразмерни структури



Изображения на поликристални ZnSb нанолюспи, електроотложени от разтвор на етилен гликол с моларно съотношение $\text{ZnCl}_2/\text{SbCl}_3 = 1,6$ и приложено напрежение $V = 7 \text{ V}$ за 200 s върху гладка мед.

Електрохимичен синтез на наноразмерни структури

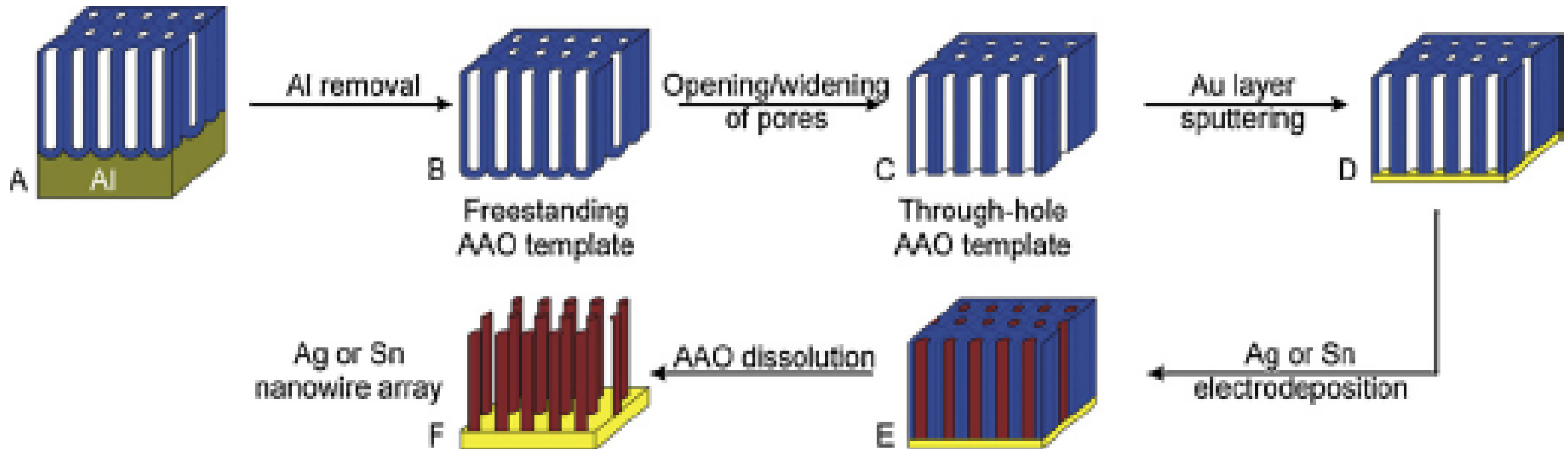


Сравнително представяне на колоидално и електрохимично нарастване на гофрирани Pd-наночастици

Промяна на формата на частиците с концентрацията на азотна киселина при колоиден синтез на гофрирани Pd наночастици, с добавени (A) 0, (B) 10, (C) 30 и (D) 50 μL 1 M HNO_3

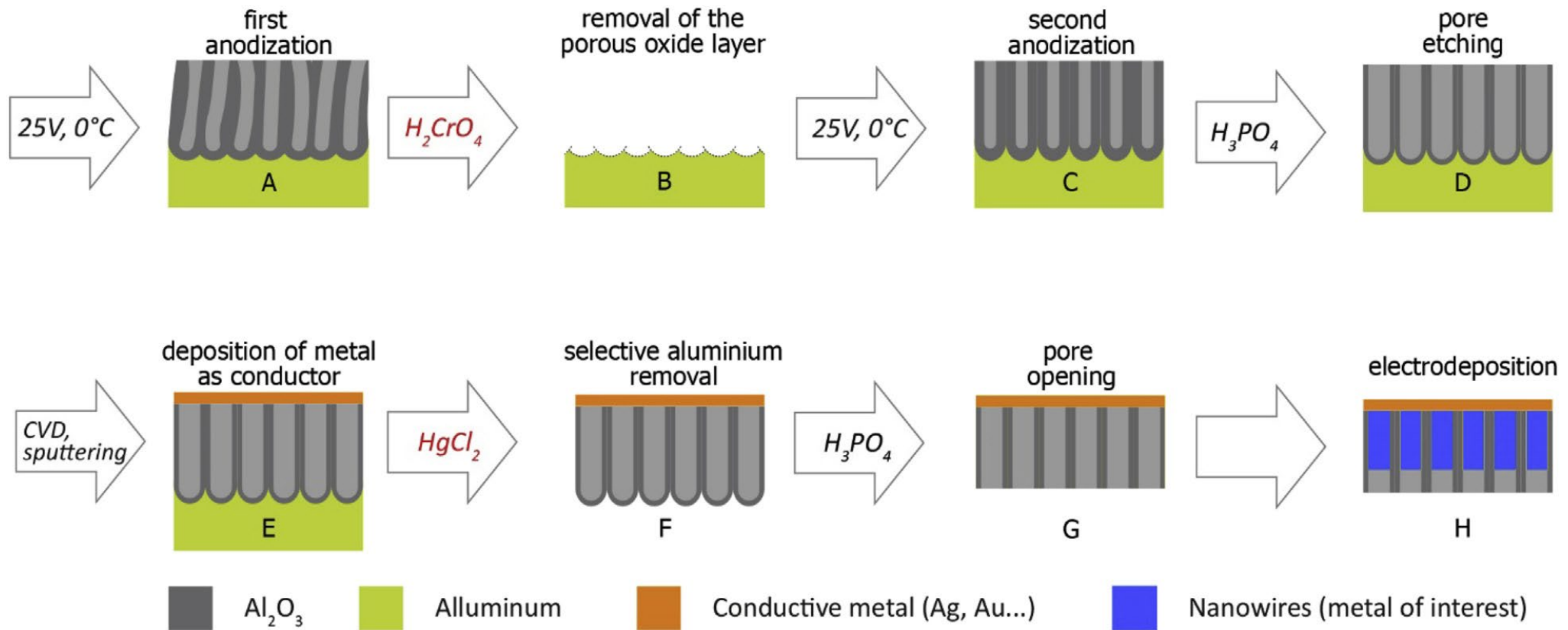
Електрохимично отлагане в матрица

Класическа схема за електрохимично запълване на порите на ААО:



Електрохимично отлагане в матрица

Класическа схема за електрохимично запълване на порите на ААО:



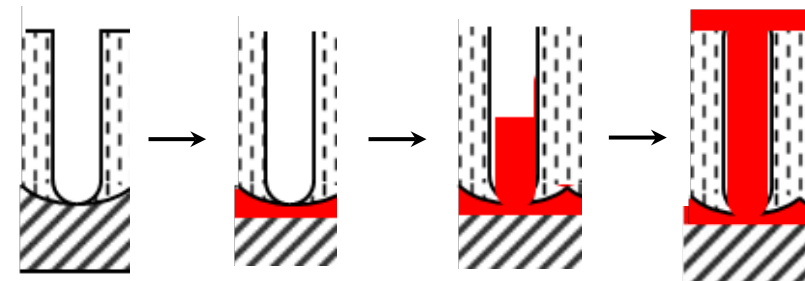
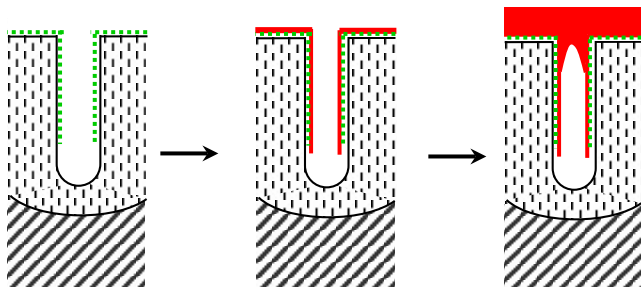
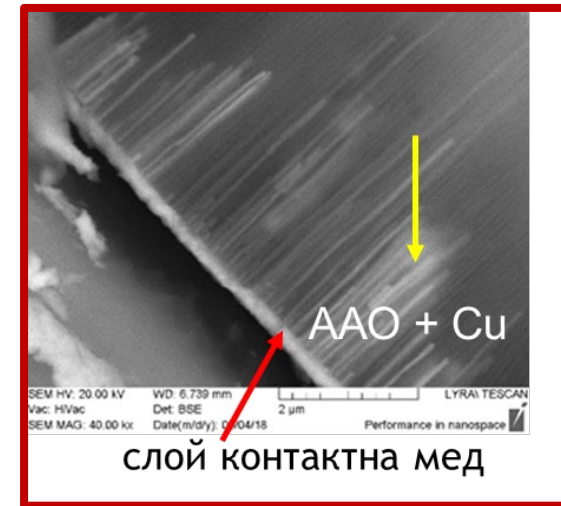
Електрохимично отлагане в матрица

Схема за химично запълване на порите на ААО:

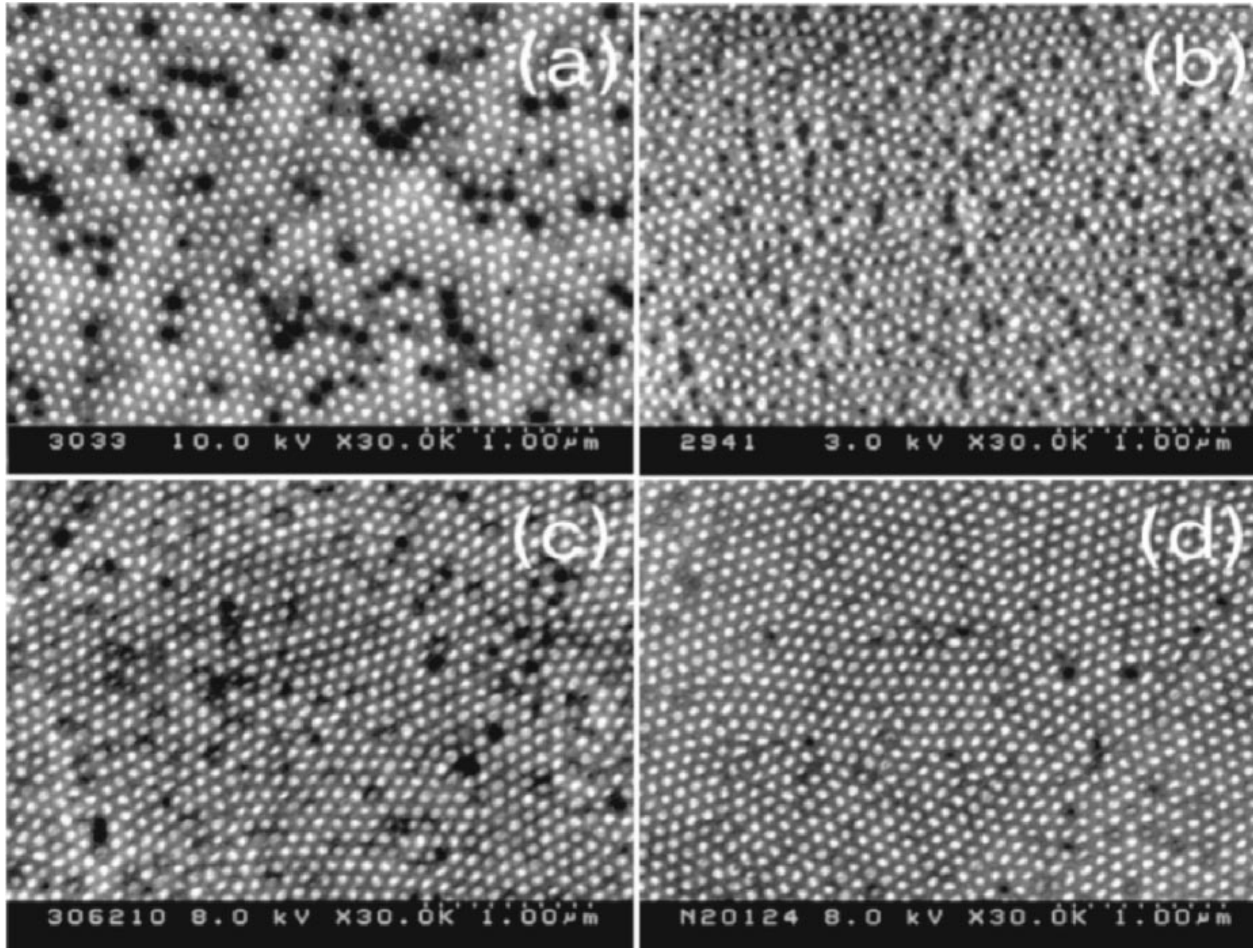
паладиево активиране на ААО



отлагане на контактна мед

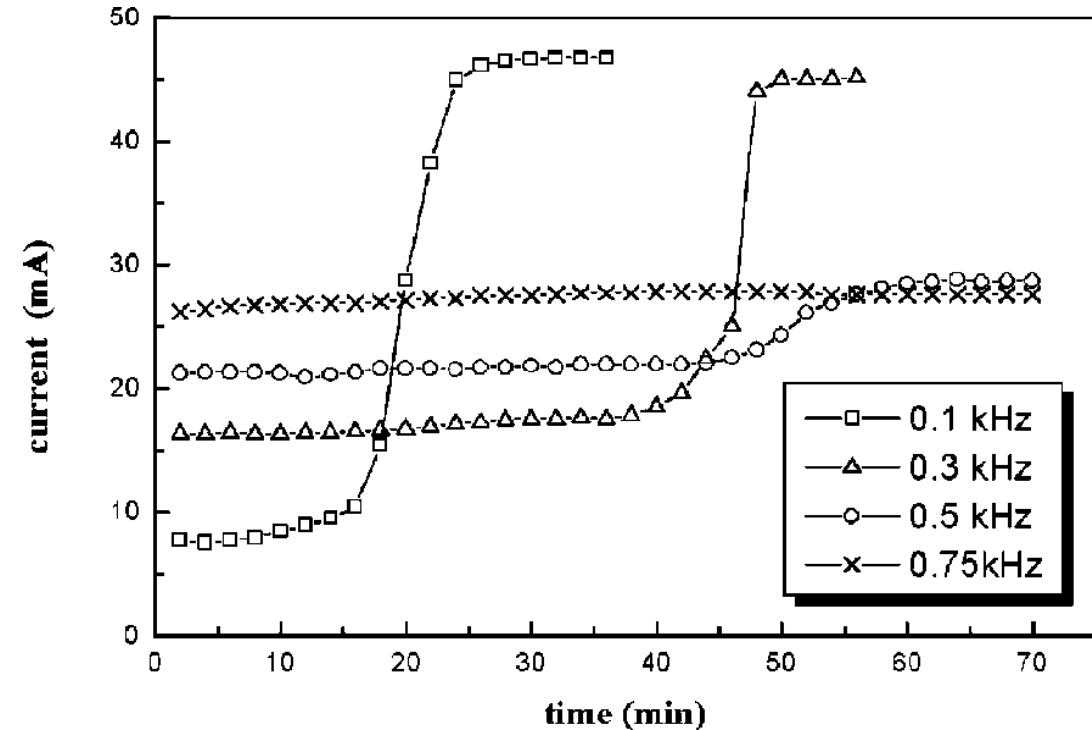


Електрохимично отлагане в матрица



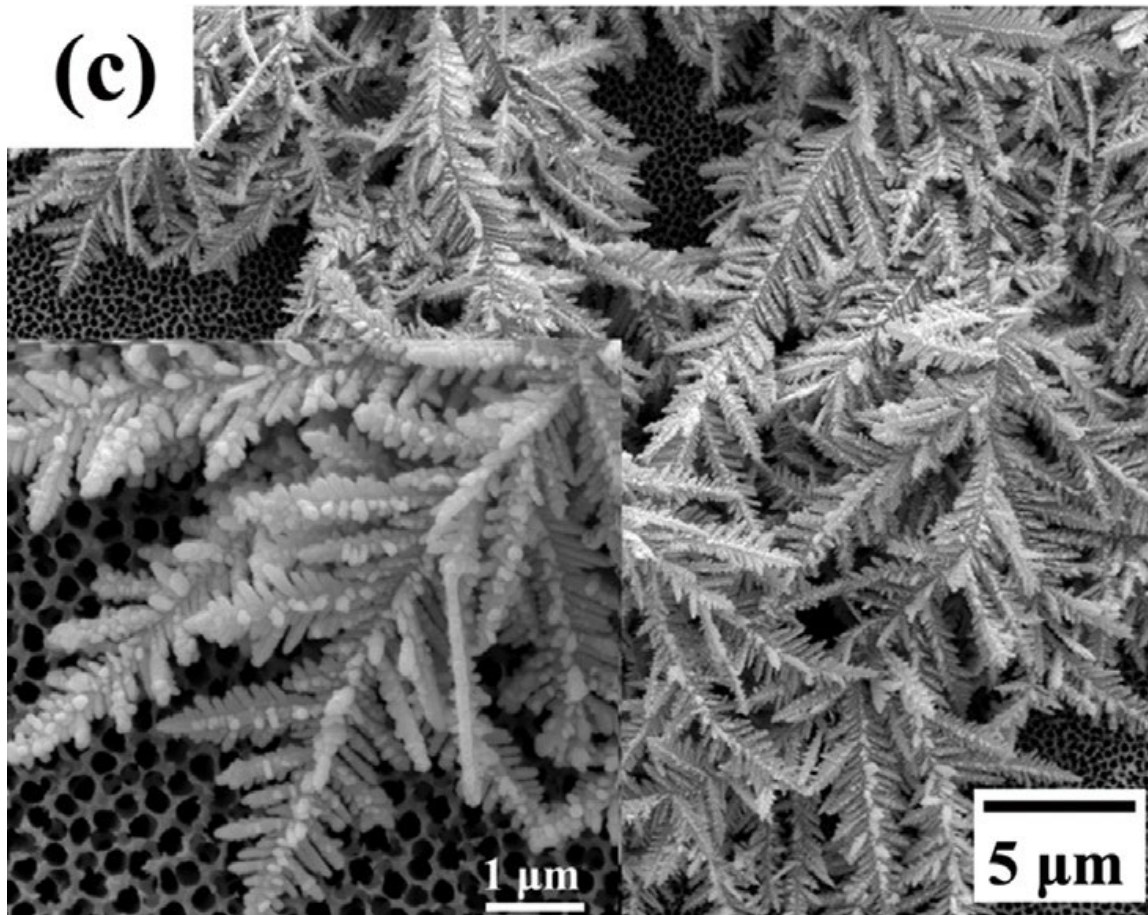
Effect of ac frequency on the filling ratio of the pores:
a) 0.1; b) 0.3; c) 0.5; d) 0.75 kHz.

Електрохимично отлагане на Ni в матрица от ААО (40 V, 0.3 M оксалова киселина, at 10 °C)



[Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 7, 13 August 2001]

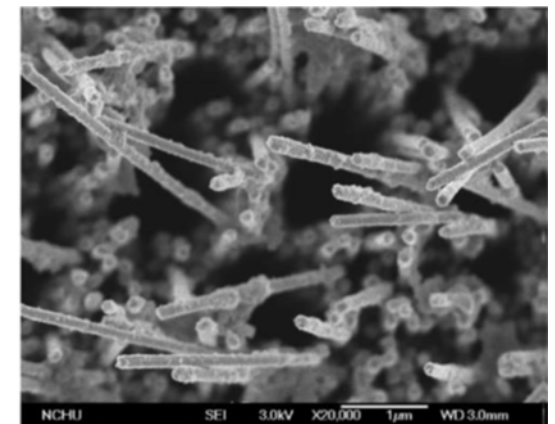
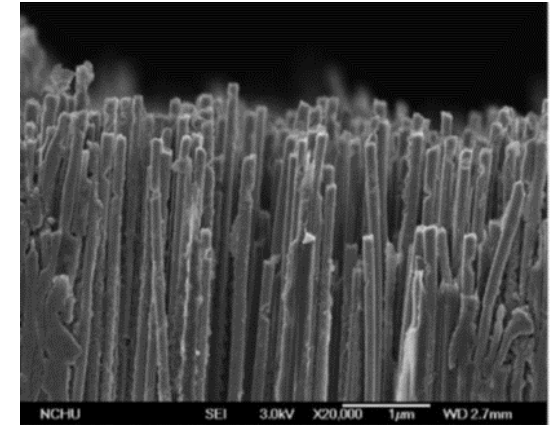
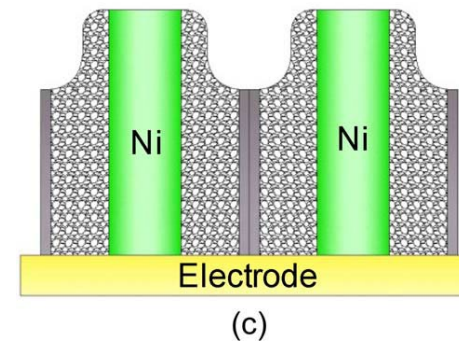
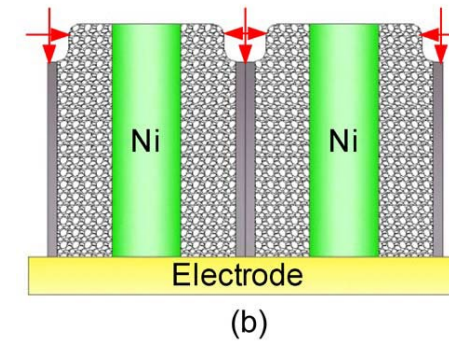
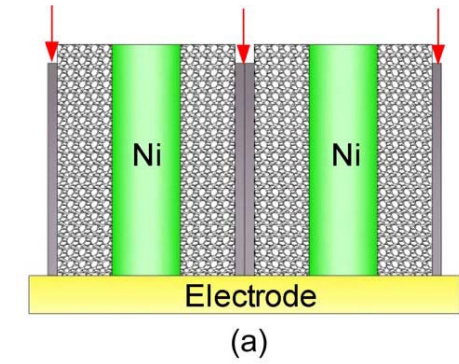
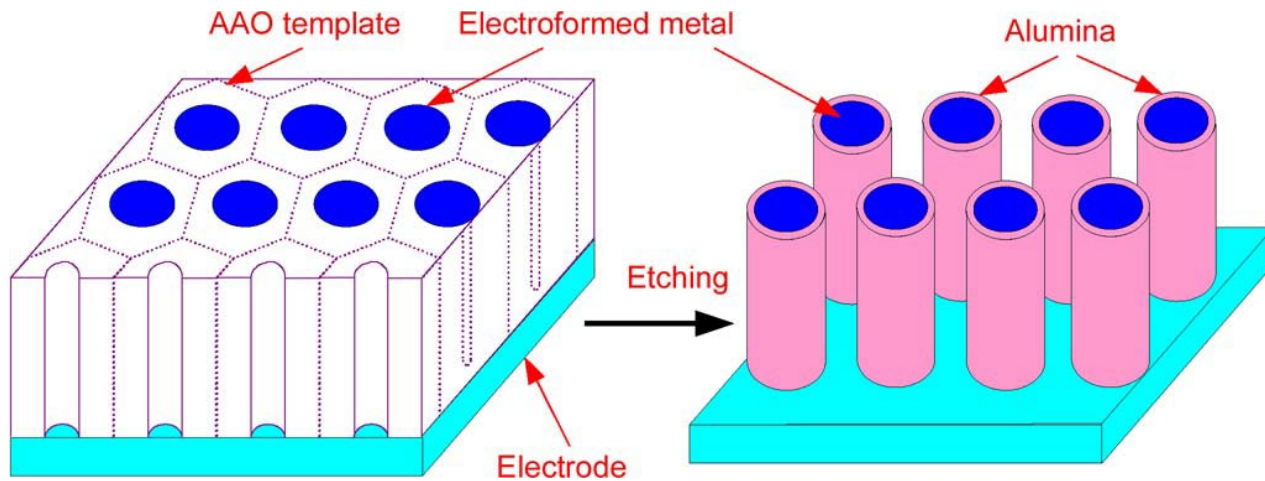
Електрохимичен синтез в матрица



SEM изображение на електрохимично получени дендрити, получени в AgNO_3/PVP (0.06 M) разтвор за 10 min, (polyvinylpyrrolidone)

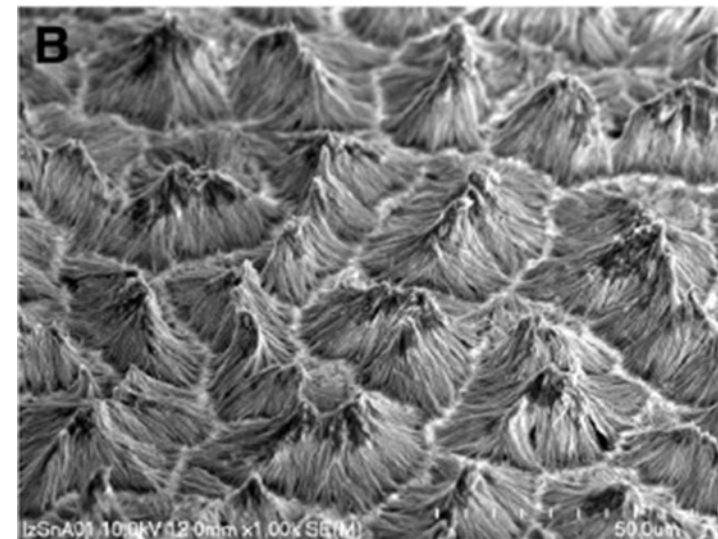
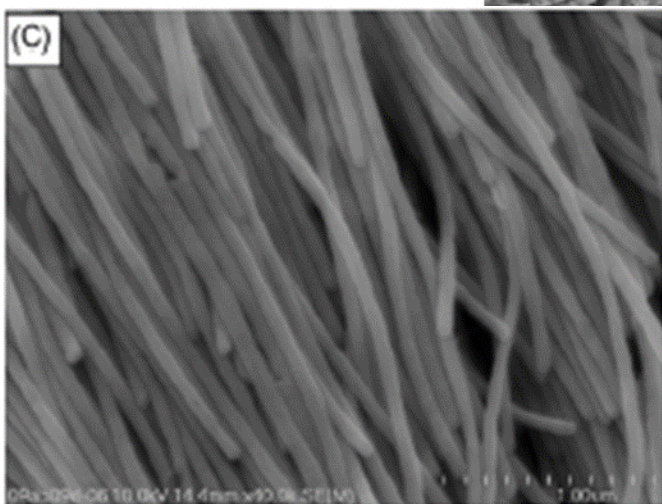
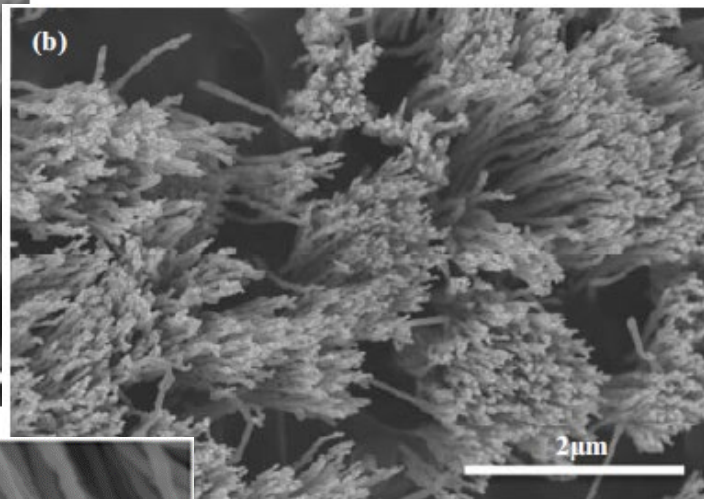
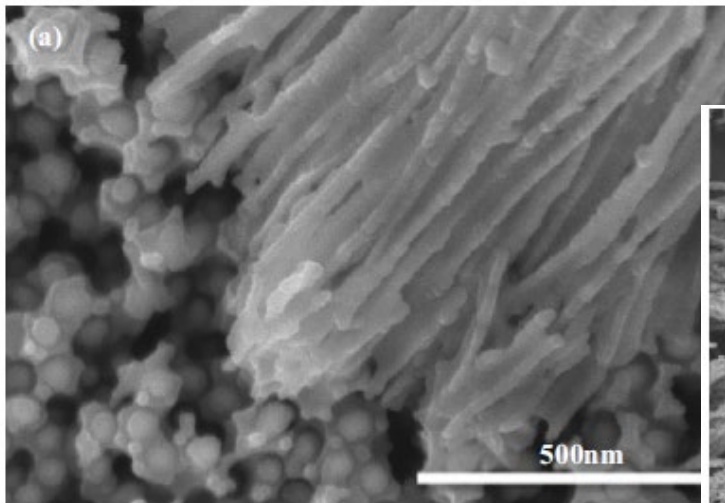
Електрохимично отлагане в матрица

Електрохимично получаване на коаксиален масив от наностълпчета от $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$



Електрохимично отлагане в матрица

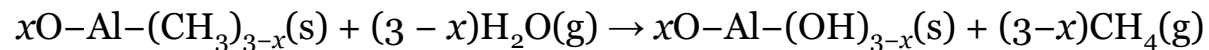
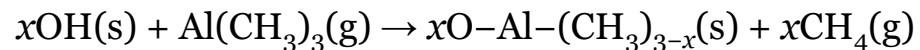
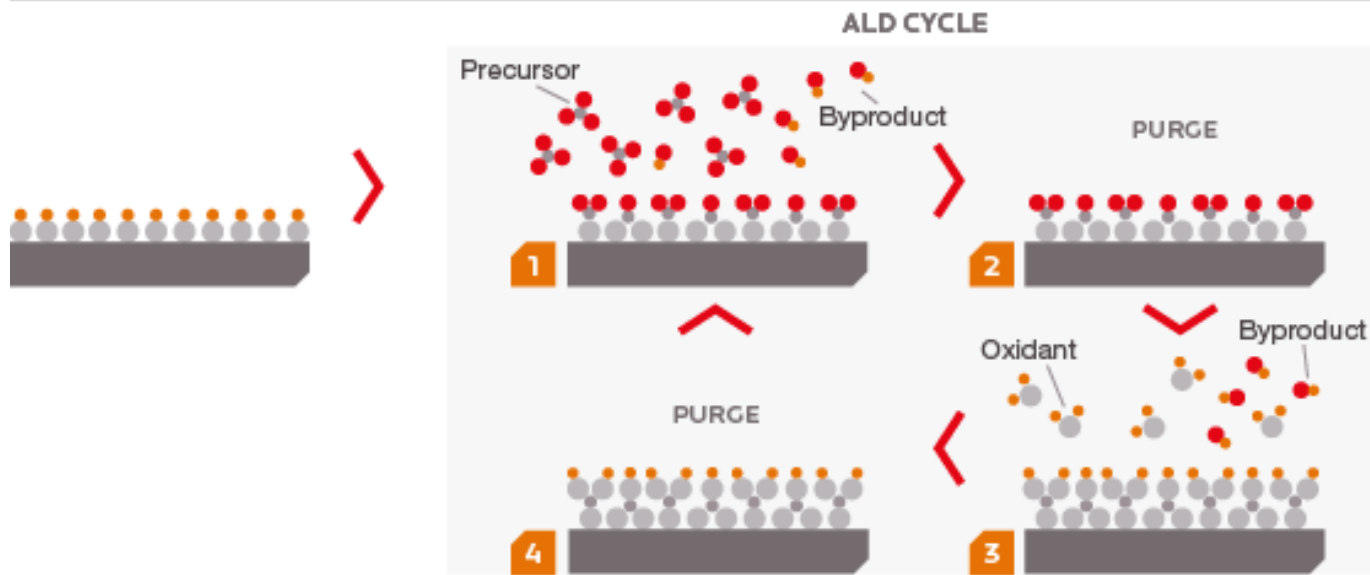
Получаване на наножички



Наножичките имат изключително силно повърхностно напрежение, което води до тенденция към слеплане при превишаване на определено съотношение дължина:диаметър.

Послойно атомно отлагане (ALD)

ATOMIC LAYER DEPOSITION



Принцип – последователност от процеси на насищане на повърхността чрез контролирани реакции до образуване слой по слой от даден материал.

Етапи:

- въвеждане на метален прекурсор
- прочистване
- въвеждане на втори реагент
- прочистване
- въвеждане на ...

Предназначение:

- Изграждане на еднакви или различни слоеве атом по атом от различни оксидни, нитридни или др. съединения

Материали получени чрез ALD

Material	Precursor Chemistries for Adsorption	Energy Source for Etching/Desorption
Al ₂ O ₃	BCl ₃	Ar neutral beam
Al ₂ O ₃	BCl ₃	Ar neutral beam
BeO	BCl ₃	Ar neutral beam
III-V: GaAs	Cl ₂	Electron bombardment
III-V: GaAs	Cl ₂	low-energy Ar ⁺ ions
III-V: GaAs	Cl ₂	248 nm KrF excimer laser and Ti sapphire laser
III-V: GaAs	Cl ₂ /Ar plasma	Ar ions from ECR plasma
III-V: GaAs,	Cl ₂ /Ar plasma	Ar ions from ECR plasma
III-V: GaAs	Cl ₂	Ne neutral beam
III-V: InP	Tertiarybutylphosphine	Halogen lamp desorption
III-V: InP (and InAlAs, InGaAs)	Cl ₂	Ne neutral beam
Ge	Cl ₂	Ar ions from ECR plasma
Ge (and Si, SiGe)	Cl ₂	Ar ions from ECR plasma
Graphene	O ₂ plasma	Ar neutral beam
Graphite	O ₂ plasma	Ar neutral beam
HfO ₂	BCl ₃	Ar neutral beam
HfO ₂	Cl ₂	Ar neutral beam
Polymer (Polystyrene)	O ₂	Ar ions from CCP plasma
Si	CF ₄ +O ₂ plasma	Ar ions from ECR plasma
Si	CF ₄ /O ₂ , NF ₃ /N ₂ , or F ₂ /He plasmas	Ar ions from ECR plasma
Si	Cl ₂	Ar ions from ECR plasma
Si ₃ N ₄	H ₂ plasma	Ion bombardment from Ar/H ₂ ECR plasma
Si ₃ N ₄	Ion implantation from H ₂ plasma	Wet etching (aqueous HF solution)
SiO ₂ (and Si)	CF _x ⁺ ions or radical adsorption	Ar ions (MD simulation)
SiO ₂	C ₄ F ₈ /Ar plasma	Ion bombardment from C ₄ F ₈ /Ar ICP plasma
SiO ₂	C ₄ F ₈ /Ar plasma	Ar ions from magnetically enhanced plasma
SiO ₂	C ₄ F ₈ /Ar plasma	Ar ions from ICP source
TiO ₂	BCl ₃	Ar neutral beam
ZrO ₂	BCl ₃	Ar neutral beam

