

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії та екології
Кафедра неорганічної та фізичної хімії

Олександр Смітюх
Олег Марчук

Нанохімія

Короткий конспект лекцій
для здобувачів освіти другого кваліфікаційного рівня
“Магістр” спеціальності 102 Хімія

Луцьк – 2024

УДК 54-022.532(042.3)

С 50

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 2 від 16 жовтня 2024 року)*

Рецензенти:

Мирончук Г.Л. – д-р. фіз.-мат. наук, проф.; директор навчально-наукового фізико-технологічного інституту Волинського національного університету імені Лесі Українки

Мороз І.А. – к.х.н., доц.; доцент кафедри харчових технологій та хімії Луцького національного технічного університету

С 50 Смітюх О.В., Марчук О.В. Нанохімія. Короткий конспект лекцій для здобувачів освіти другого кваліфікаційного рівня “Магістр” спеціальності 102 Хімія / Смітюх Олександр Вікторович, Марчук Олег Васильович. – Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2024. – 78 с.

Подано Короткий конспект лекцій для засвоєння матеріалу навчальної дисципліни “Нанохімія”. Для студентів другого кваліфікаційного рівня “Магістр” спеціальності 102 Хімія, викладачів хімічних та фізико-хімічних спеціальностей.

УДК 54-022.532(042.3)

© Смітюх О.В., Марчук О.В., 2024

© ВНУ імені Лесі Українки, 2024

ПЕРЕДМОВА

До рукопису входять п'ять тематичних лекцій. У лекції «Коротка історія розвитку нанохімії» описані етапи становлення нанохімії як науки, зокрема, основні висловлювання Фейнмана, основоположника нанохімії та його послідовників. Розділ завершується оглядом сучасних підходів до вивчення нанохімії.

У розділі «Розмірні ефекти» представлено загальні положення, що стосуються властивостей нанооб'єктів, їх розмірів і форми, впливу розміру частинок на їхню відносну активність за різних температур, каталітичні властивості, здатність до саморганізації.

У розділі «Методи синтезу наноматеріалів» розглянуто основні методи отримання та синтезу наноматеріалів, які використовуються в сучасних наукових дослідженнях. Зокрема, суть методів газофазного та кріоскопічного синтезу, осадження з колоїдних розчинів, темплатний синтез, золь-гель метод, тощо.

У 4 лекції описані методи дослідження нанорозмірних систем: електронна мікроскопія, ТЕМ, СЕМ, зондова мікроскопія, дифракційні методи, рентгенографія, дифракція нейтронів, мас-спектроскопія та ін.

Рукопис завершується описом практичного застосування наносистем в сучасному світі. Серед найпоширеніших галузей є електроніка, медицина та хімічна промисловість. Згідно з останніми соціологічними дослідженнями, нанохімія за останні роки надзвичайно масштабно поширюється в усі сфери соціуму. Зрозуміло, що нанотехнології є в десятки разів ефективніші в медицині, освіті та промисловості. Таким чином, вивчення освітнього компонента «Нанохімія» є важливим для формування цілісної картини сучасного наукового світогляду молодих науковців.

Упорядники будуть вдячні усім, хто висловить зауваження щодо цієї методичної праці на електронну адресу одного з авторів: smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua або marchuk.oleg@vnu.edu.ua.

ЗМІСТ		ст.
Лекція 1		
Коротка історія розвитку нанохімії		5
Лекція 2		
Розмірні ефекти		14
Лекція 3		
Методи синтезу наноматеріалів		26
Лекція 4		
Методи дослідження нанорозмірних систем		46
Лекція 5		
Галузі використання нанорозмірних матеріалів		64

ЛЕКЦІЯ 1

Коротка історія розвитку нанохімії

Розвиток нанотехнологій відкриває великі перспективи при розробці нових матеріалів, удосконаленні зв'язку, розвитку біотехнологій, мікроелектроніки, енергетики й охорони здоров'я. Серед найбільш імовірних наукових проривів експерти називають значне підвищення продуктивності комп'ютерів, відновлення людських органів із використанням відтвореної тканини, отримання нових матеріалів, створених безпосередньо із заданих атомів і молекул, а також нові відкриття у хімії та фізиці.

Якщо торкатися історичного підґрунтя для розвитку нанохімії, варто шукати початки в перших згадках про матерію. Адже, те як вона побудована турбувало багатьох дослідників навіть Стародавнього Риму та Греції. Грецький філософ Демокрит уперше вжив слово “атом” (неподільний), написавши “Світ складається з атомів”. Це сталося 2400 років тому. Фактично його вважають прабадьком, який стояв біля витоків фундаментальних основ сучасної нанохімії.

Давньоримський поет Тит Лукрецій Кар присвятив атому поему “Про природу речей”, в якій означив що атоми відрізняються за розміром та вагою.

Префікс ‘*нано*’ має грецьке походження від слова ‘*карлик*’ або щось маленьке і становить величину 10^{-9} м. Нанонаука вивчає структури і молекули, що мають розміри в діапазоні 1-100 нм і, звичайно, технології, які відображають практичне застосування таких матеріалів у приладах. Для порівняння, візьмемо для прикладу одну людську волосину товщиною 60 нм і подвійну спіраль ДНК радіусом 1 нм. Розвиток нанохімії дійсно розпочався в період Стародавньої Греції, коли основним питанням серед дискусій тогочасних вчених було питання “чи матерія є безкінечною і чи може нескінченно поділятися на менші частини або складатися з малих, неподільних і незнищувальних частинок”, які вчені тепер називають атомами [1].

Зрозуміти фундаментально будову атома вдалося лише у ХХ столітті. Вивчення такого об'єкта потребує достатньо точного обладнання. Зазначимо деякі важливі порівняння: атом Феруму у

10^{20} менший за тенісний м'яч. Цікавий факт, що у краплі дощу поміщається 10^{20} атомів.

Атомарне вчення довгий час перебувало за стіною незрозумілості, а тому розвиток нанохімії дещо припинився на довгі роки. Офіційним днем народження нанохімії вважають 29 грудня 1959 року. Цей день ознаменувався відомою лекцією (рисунок 1.1) професора Каліфорнійського інституту Річарда Філіпса Феймана (Нобелівського лауреата 1965 р) “Як багато місця там, унизу...”.



Рисунок 1.1. “Tiny Machines”
Nanotechnology Lecture - aka
“There's Plenty of Room at the
Bottom”

У своїй лекції вчений звернув увагу на можливість використання атомів як будівельних частинок. Головною тезою цієї лекції було з'ясувати “Чому б нам не написати всі 24 томи Британської енциклопедії на голівку шпильки?” і описав своє бачення використання машин, які б самі створювали менші машини і так до безкінечності. Проте ця безкінечність обмежується атомом, який є найменшою неподільною частинкою [2]. Відтак нові ідеї, які демонстрував Фейман, поступово знаходили тих, хто як він цікавився наносвітом і, як результат, маємо сучасну нанотехнологію. Відтоді розпочалося створення атомно-силових і сканувальних тунельних мікроскопів, які дозволяють отримувати не тільки тривимірні рисунки розташування атомів, а й переміщувати їх.

Фейнман розглянув деякі наслідки загальної можливості маніпулювати речовиною в атомному масштабі. Його особливо цікавили можливості створення щільніших комп'ютерних схем та мікроскопів, які могли б бачити речі набагато менші, ніж це можливо за допомогою сканувальних електронних мікроскопів. В основі його лежить використання тунельного ефекту, що здійснюється так: до кінчика тоненької (молекулярних розмірів) голки, що розміщена над поверхнею, прикладається певна (дуже мала) напруга, що викликає невеликий квантово-механічний

тунельний струм для подолання енергетичного бар'єра між кінчиком голки та поверхнею. За величиною цього струму створюється топографічна карта поверхні. Збільшення напруги може привести до зміщення атомів поверхні або й викликати хімічну реакцію. Пізніше ці ідеї реалізовано в сканувальному тунельному мікроскопі, атомно-силовому мікроскопі та інших прикладах систем сканувальної зондової мікроскопії та зберігання, таких як Millipede, створених дослідниками з IBM.

Фейнман також припустив, що в принципі можна створити нанорозмірні машини, які “упорядковують атоми так, як ми хочемо”, і здійсненням є хімічний синтез за допомогою механічних маніпуляцій.

Він також представив ідею “ковтання лікаря” (“swallowing the doctor”), яку він приписав в есе своєму другові та аспіранту Альберту Гіббсу. Ця концепція полягала у створенні крихітного хірургічного робота, призначеного для ковтання.

У теорії нанороботів відправною точкою можна вважати роботу “Машини творення: Прийдешня ера нанотехнології” американського вченого Еріка Дрекслера. Він описав міні-роботів, які функціонують за заданою програмою і збирають із молекул будь-які вироби, зокрема й себе. Міркування Дрекслера не були сприйняті з належною увагою його сучасниками. Лише 20 років потому, вони стали популярними. На той час більше розвивалися ідеї Феймана, який оголосив для публіки про дві премії тим, хто вирішить дві проблеми:

- 1) створенні крихітного двигуна (нандвигуна);
- 2) можливість зробити літери настільки малими, щоб можна було надрукувати всю Британську енциклопедію на голівці шпильки, що відповідає лінійному масштабу 1:25000.

Саме Фейнман стояв біля витоків нанотехнологій: йому належить нове формулювання квантової механіки. Також, ним закладені підвалини фізики надтекучого рідкого гелію, теорії слабких взаємодій і кварк-глюонної картини будови речовини. Він зробив припущення про можливість механічного переміщення окремих атомів за допомогою маніпулятора відповідного розміру, і такий процес не суперечить відомим на сьогодні фізичним законам. Ось в чому полягала його технологія. Спочатку будемо механізм,

який створює на порядок меншу копію. Новий механізм теж створить свою копію на порядок меншу і так продовжувати доти, доки розмір механізму не стане сумірним із розміром атома. При цьому необхідно враховувати зміни в будові цього механізму, оскільки сили гравітації, що діють у макросвіті, будуть мати дедалі менший, а сили міжмолекулярної взаємодії – дедалі більший вплив на роботу механізму.

Останній етап – одержаний механізм збере свою копію з окремих атомів. Принципово кількість таких копій необмежена. Тож можна швидко створити скільки завгодно таких машин, які у свою чергу можуть формувати мікропредмети. Це дає змогу створювати предмети на порядок дешевші – таким роботам достатньо дати певну кількість молекул (атомів) і енергію та записати програму складання. Створити такого робота поки що не вдалося. Найбільшим недоліком є принципова неможливість створення механізму з одного атома.

Цікавим є те, що ці в деякій мірі абсурдні ідеї практично дослівно збігаються з фантастичним оповіданням письменника Бориса Житкова “Мікроруки” (1931 рік). “Я хотів пробратися в ту область, де розум людський втрачає будь-яке уявлення про розміри – здається, що вже немає ніяких розмірів, до того все неймовірно дрібно”. Він описав способи виготовлення та застосування мікроманіпуляторів, одного з напрямків нанотехнологій, що набули розвитку з початком XXI століття.

Згодом у творі “Лівша” Миколи Лєскова зустрічається цікавий фрагмент: “Якби – каже – був би кращий “мелкоскоп”, який би збільшував у п’ять мільйонів разів, то ви б зволили побачити, що на кожній підківці написано ім’я майстра, який цю підківку робив”. Збільшення у 5 000 000 разів забезпечують сучасні електронні й атомно-силові мікроскопи, які є основним інструментом нанотехнологій.

Уперше термін “нанотехнологія” вжив японський вчений Норіо Танігуті у 1974 році [3]. Так він назвав виробництво нанорозмірних предметів. У 80-тих роках ХХ століття Ерік К. Дрекслер використовував цей термін у працях, присвячених математичним обчисленням пристроїв розміром у кілька нанометрів.

В принципі, створення наноманіпуляторів може призвести до виникнення “сірого слизу”, — писав Дрекслер. “Сірий слиз” — гіпотетичний сценарій кінця світу, коли некеровані нанороботи поглинуть усю біомасу Землі, виконуючи свою програму саморозмноження. Цей сценарій відомий іще під назвою “екофагія”. Під цим терміном розуміють величезну масу само відтворюваних наномашин, які можуть здійснювати космічні польоти. Матерія навколоземного простору також перетворюється на “сірий слиз”. Щоб уникнути катастрофи, необхідно контролювати маніпуляції з атомами і молекулами, а тому потрібно відкрити закономірності перебігу процесів на нанорівні: очевидно, що механіку Нютона і сили гравітації до нанопроцесів пристосувати не можна на відміну від квантової фізики і законів міжатомної і міжмолекулярної взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса, дисперсні сили тощо).

Присудження Нобелівської премії за розвиток теорії маломаштабних частинок Алферову Ж.І. у 2000 р. стало важливим внеском у розвиток нанохімії. Вчений працював у галузі напівпровідникових гетероструктур.

Окрім вище зазначеного, люди здавна використовували нанотехнології. Наприклад, у Британському музеї експонується кубок Лікурга (рисунок 1.2).

В 1990 році вчені проаналізували чашу використовуючи трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) і пояснили феномен дихромізму [4]. “...Спостережуваний дихромізм виникає внаслідок присутності наночастинок 50-100 нм діаметром. Х-променевий аналіз показав, що ці наночастинки є сплавами Ag і Au у співвідношенні 7 : 3, із 10% вмістом домішок Cu, що диспергований в скляну матрицю [5], [6]. Наночастинки золота забезпечують червоний колір в результаті абсорбції (~520 нм). Червоно-фіолетовий колір виникає внаслідок абсорбції більшими частинками, натомість зелений колір виникає внаслідок розсіювання світла колоїдними дисперсіями наночастинок Ag розміром > 40 нм. Кубок Лікурга є визнаним одним із найстаріших синтетичних наноматеріалів [7].



Рисунок 1.2. Кубок Літурґа

Подібний ефект є помічений в середньовічній церковній вітрині, що випромінює червоний і жовтий колір внаслідок злиття наночастинок Au та Ag у склі. На рисунку 1.3 показано приклад впливу цих наночастинок різного розміру на вітражі.

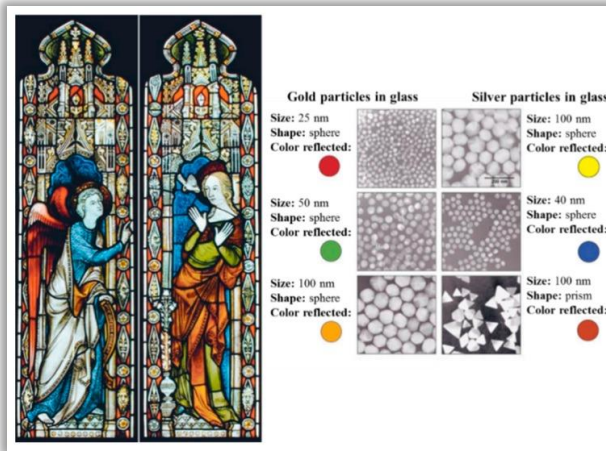


Рисунок 1.3. Середньовічна церковна вітрина

У 1981 році американський вчений Герберт Глейтер вперше використав визначення “нанокристалічний”. Він сформулював концепцію створення наноматеріалів і розвинув її в серії робіт (1981-1986 рр.), ввів терміни “нанокристалічні”, “наноструктурні”, “нанофазні” та “нанокомпозитні” матеріали. Головний акцент у цих роботах був зроблений на особливостях поверхонь наноматеріалів як основного фактору зміни властивостей твердих тіл.

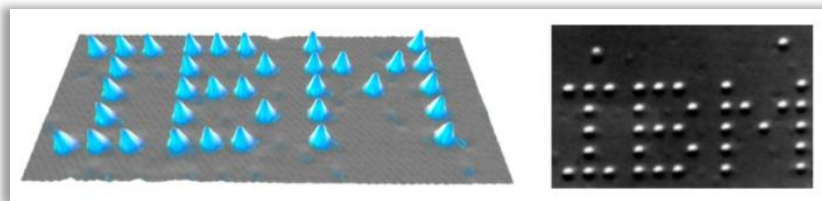
У тому ж 1981 році німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Рорером був створений скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) – інструмент, що дозволяє вченим не тільки отримувати

зображення окремих атомів, а й маніпулювати ними. Тобто була створена технологія, про яку говорив у своїй лекції Р. Фейнман. Саме цю подію можна вважати початком ери нанотехнологій. Самим вченим у 1986 р була присуджена Нобелівська премія.

У 1985 році група американських дослідників – Роберт Керл, Гарольд Крото та Річард Споллі відкрили новий клас сполук (фулерени) – третю елементарну форму вуглецю (поряд з графітом і алмазом). Пізніше, у 1996 році, вони стали лауреатами Нобелівської премії з хімії “за відкриття фулеренів”. Після смерті Р. Споллі Сенат США прийняв резолюцію, в якій науковець був названий “батьком нанотехнологій”.

Незалежно один від одного (1988 р.) француз Альбер Фер з Паризького університету ‘Парі-Сюд’ і німець Петер Грюнберг з Інституту фізики твердого тіла в Юліхе відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО). Це відкриття в повідомленні Нобелівського комітету віднесено до сфери нанотехнології. А. Фер та П. Грюнберг стали лауреатами Нобелівської премії з фізики за 2007 рік. Відкриття ГМО послужило основою для розвитку спінтроніки. Так, з 1997 року компанія ІВМ в промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади – голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО, розмірами 10-100 нм. Крім того, ефект ГМО знайшов практичне застосування при розробці комп’ютерних жорстких дисків, що дозволило в останні роки значно зменшити їх розміри і збільшити ємність. Перші системи зчитування інформації на основі ефекту гігантського магнітоопору були створені в 1997 році і швидко стали промисловим стандартом.

У 1989 році Дональд Ейглер, співробітник компанії ІВМ, виклав назву своєї фірми атомами ксенону⁸.



1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Іджимою.

У 1998 році було вперше створено транзистор на основі нанотрубок Сізом Деккером (голландський фізик). А в 2004 році він з'єднав вуглецеву нанотрубку із ДНК, уперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.

Міжнародне визнання нанотехнологій як перспективного напрямку досліджень фактично відбулося у 2000 році, коли президент США Б. Клінтон підписав “Національну нанотехнологічну ініціативу”. У ній було наведено таке визначення: до нанотехнологій належать заснування технологій та дослідження на атомному, молекулярному і макромолекулярному рівнях в межах приблизно від 1 до 100 нм для розуміння фундаментальних основ явищ і властивостей матеріалів на рівні нанорозмірів, а також створення і використання структур, обладнання та систем, що мають нові властивості й функції, обумовлені їхніми розмірами. У даний час багато наукових установ в усьому світі займаються аналізом проблеми підготовки кадрів в області нанотехнологій. У цій області на ринку освіти домінують США, Японія, Велика Британія, Німеччина, Франція і Данія. Наприклад, в США, де роботи у сфері нанотехнологій оголошені найвищим пріоритетом, створено 11 навчальних наноцентрів, охоплених єдиною мережею обміну інформацією з підключенням до неї університетів. До системи наноосвіти залучено близько 500 університетів, приватних інститутів і лабораторій. У країнах ЄС створені понад 16 центрів, які крім науково-дослідних робіт, займаються освітою в області нанотехнологій. Крім того, існує безліч курсів підготовки магістрів, курсів аспірантського профілю та “молодших” курсів в галузі наноматеріалів і нанотехнологій.

Сучасні тенденції дослідження нанорозмірних частинок у фізиці, хімії, біології дають змогу стверджувати, що предметом їхньої уваги є об'єкти нанометричних розмірів. Особлива увага приділяється частинкам меншим за 1 нм. Наприклад, металічна наночастинка містить близько 10 атомів, які формують її поверхню. Така частинка не має об'єму і характеризується високою хімічною активністю. Водночас відомо, що хімічні властивості й активність можна змінити додаванням навіть одного атома чи молекули. Виявлення особливостей впливу розміру чи кількості

атомів у частинці на її фізико-хімічні властивості та реакційну здатність є однією з фундаментальних проблем сучасної нанохімії.

Розвиток нанонауки протягом останніх 10-15 років загалом полягає в розробці нових способів одержання, вивчення та модифікації наночастинок і наноструктур.

-
- [1]. Bayda S., Adeel M., Tuccinardi T., Cordani M., Rizzolio F. (2020). The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*. 25(1), 112. DOI:10.3390/molecules25010112
 - [2]. Feynman R.P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Eng. Sci.* 23, 22-36.
 - [3]. Taniguchi N., Arakawa C., Kobayashi T. On the basic concept of nano-technology; Proceedings of the International Conference on Production Engineering; Tokyo, Japan (26-29 august 1974).
 - [4]. Barber D.J. (1990). An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry*. 32, 33-45. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1990.tb01079.x
 - [5]. Freestone I., Meeks N., Sax M., Higgitt C. (2007). The Lycurgus Cup – A Roman nanotechnology. *Gold Bull.* 40, 270-277. DOI: 10.1007/BF03215599
 - [6]. Wagner F.E., Haslbeck S., Stievano L., Calogero S., Pankhurst Q.A., Martinek K.P. (2000). Before striking gold in gold-ruby glass. *Nature*. 407, 691-692. DOI: 10.1038/35037661
 - [7]. Mansoori G. Ali, Soelaiman T.A.F. (2005). Nanotechnology - An Introduction for the Standards Community. *J. ASTM Int.* 2(6), 1-22. DOI: 10.1520/JAI13110
 - [8]. Eigler D.M., Schweizer E.K. (1990). Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*. 344, 524-526. DOI: 10.1038/344524a0

ЛЕКЦІЯ 2

Розмірні ефекти

- 2.1. *Властивості наноб'єктів.*
 - 2.1.1. *Розмір і форма наночастинок*
 - 2.1.2. *Нанорозмірні ефекти в нанохімії.*
 - 2.1.3. *Вплив розміру наночастинок на їхню відносну активність при різній температурі.*
 - 2.1.4. *Каталітичні властивості наночастинок металів.*
 - 2.1.5. *Вплив розміру наночастинок на температуру плавлення.*
 - 2.1.6. *Нанотехнологічна здатність наночастинок до самоорганізації. Супрамолекулярна хімія.*

2.1. Властивості наноб'єктів.

Наночастинки і кластери металів – важливий стан конденсованої фази. Такі системи мають багато особливостей, а хімічні та фізичні властивості таких систем ще до кінця не досліджені. Наночастинки можна розглядати як проміжне утворення між окремими атомами і твердим макротілом, де існує залежність від розміру і широко змінюється набір властивостей. Таким чином, наночастинки можна визначити як об'єкти розміром від 1 до 100 нм, які складаються з атомів одного або кількох елементів, що мають чітку структурну організацію [1].

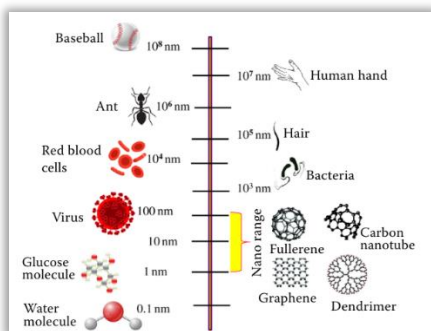


Рис. 2.1. Порівняння діапазону нанорозмірів зі звичайними відомими матеріалами.

У природі та технології наноб'єкти – це, зазвичай, системи з великою кількістю частинок, що можна охарактеризувати різними термінами: «нанокристал», «нанофаза», «наносистема», «наноструктура», наноконпоненти» та ін. Для кожного виду взаємодій важливо знати, як змінюються властивості матеріалу у зв'язку з його розмірами [2].

Необхідно також зауважити, що зі зменшенням розміру частинки поняття «фаза» виражено нечітко: важко провести межу між гомогенною та гетерогенною фазами, між аморфним і кристалічним станом речовини.

Наночастинки металів розміром менше, ніж 10 нм – це системи, які мають надлишкову енергію і високу хімічну активність. Частинки розміром близько 1 нм практично без енергії активації вступають у процеси агрегації, які ведуть до утворення наночастинок металів; вступають у реакції з іншими хімічними речовинами, утворюючи сполуки з новими властивостями. Утворення наночастинок із атомів супроводжується двома процесами: формування ядер різного розміру і взаємодією між ними.

Встановлення зв'язку між розміром частинки та її реакційною здатністю – одна із найважливіших проблем нанохімії. Зазвичай, до уваги беруться два типи ефектів: власний (внутрішній), пов'язаний зі специфічними змінами поверхневих, об'ємних і хімічних властивостей частинки; другий – зовнішній, який є розмірно-залежною відповіддю на зовнішню дію сил, не пов'язаних із внутрішнім ефектом. Залежність активності від розміру частинок, що беруть участь у реакції, може бути пов'язана зі зміною властивостей частинок при їх взаємодії з адсорбованим реагентом та іншими параметрами. Також вона пояснюється тим, що властивості індивідуальних атомів елементів і сформованих із атомів кластерів і наночастинок відрізняються від властивостей аналогічних мікрочастинок. У наночастинках значна кількість атомів перебуває на поверхні, і їх частка зростає зі зменшенням

розміру. Відповідно збільшується внесок поверхневих атомів у енергію системи. Звідси виникає залежність температури плавлення від розміру наночастинок. Також з розміром пов'язана зміна температури поліморфних перетворень, збільшення розчинності та зсув хімічної рівноваги. Для наночастинок можливі реакції, у які не вступають речовини в компактному стані. Встановлено, що зміна розміру нанокристала металу керує переходом метал-неметал. Це явище спостерігається при розмірі частинок не більше 1-2 нм. На активність частинок впливають і міжатомні відстані. Середня міжатомна відстань збільшується з нуклеарністю частинок.

Зазвичай висока активність наночастинок металів призводить до того, що існування їх у вільному стані, без взаємодії з доквіллям, можливе лише у вакуумі. Процеси осадження атомів металів, зокрема Аргентуму, не впливають на форму і геометрію кластера. У рідкій фазі процес формування з атомів металічного ядра супроводжується взаємодією їх із зовнішнім навколишнім середовищем.

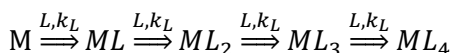
Розмір одержаних наночастинок важко регулювати. Він часто визначається способом синтезу.

За класифікацією «нанодерево» властивості нанокompatитів поділяються на фізичні, механічні, хімічні, біологічні та комбіновані.



Висока активність кластерів і наночастинок металів пов'язана передусім із некомпенсованістю поверхневих зв'язків. Фактично атоми, кластери і частинки металів поділяються на

вільні, тобто безлігандні та ізольовані або сольватовані, які складаються з ядра та стабілізуючого ліганда. Вплив лігандної оболонки на властивості не вичено через відсутність квантово-механічних досліджень у цій сфері. Перетворення вихідних частинок на продукти реакції зазвичай пов'язане з подоланням потенційного бар'єра, який називається енергією активації ($E_{\text{акт}}$) хімічної реакції. Наявність потенційного бар'єра зумовлена тим, що кожна хімічна частинка – молекула, радикал, іон, атом – енергетично є більш-менш сталим утворенням. Перебудова реагуючих частинок потребує розриву чи послаблення окремих хімічних зв'язків, а це потребує відповідної енергії. $E_{\text{акт}}$ хімічної реакції = 0, процес конкуруючих послідовно-паралельних реакцій тоді:



Очевидно, що кожне утворення на схемі можна ототожнити з вихідним станом і розглядати його як нанореактор. Таким чином здійснюються реакції у газовій фазі, коли зі збільшенням кількості атомів відбувається формування ядра як носія властивостей компактного металу.

2.1.1. Розмір і форма наночастинок

Вище було зазначено, що ключовим фактором, який визначає властивості наночастинок є їх розмір. Розглянемо наочний приклад: якщо ми виготовимо з натрій хлориду куб із ребром 1 м, його смак, буде солоний. З цього куба зріжемо менший, із ребром 1 см, смак при цьому не зміниться. Коли ж уявний кубик зменшити до довжини ребра 100 нм (10^{-7} м), ми відчуємо що смак його став солодким. При довжині ребра 50 нм кубик зробиться кислим, а при 20 нм – зовсім втрачає смак. Це приблизна аналогія, але дозволяє зрозуміти зміни у властивостях нанооб'єктів.

Нанометр – дуже мала величина. Такий розмір мають молекули або дрібні, невидимі озброєним оком частинки. Властивості таких частинок відрізняються як від властивостей окремих атомів, так і від речовини, що містить значно більшу кількість атомів.

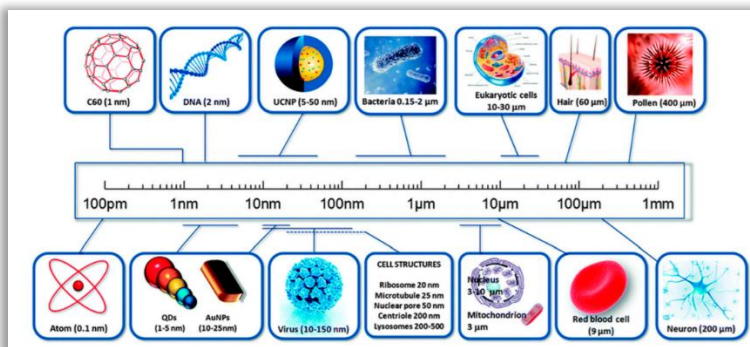


Рис. 2.2. Порівняння розміру наноматеріалу.

Об'єкти нанохімії				
	Одиничні атоми	Кластери	Наночастинки	Компактна речовина
Діаметр, нм	0,1 - 0,3	0,3 - 10	10 - 100	понад 100
Кількість атомів	1,0 - 10,0	$10 - 10^6$	$10^6 - 10^9$	понад 10^9

Контролювати розмір наночастинок можна за допомогою полімерної матриці, наприклад з поліоктадецилсилоксану. Матриця відіграє роль стабілізатора. Також можна контролювати розмір наночастинок за рахунок зміни діаметра дендримеру чи його кінцевих функціональних груп.

Наночастинки найчастіше мають сферичну форму, хоча можуть бути й інші, це залежить від рН-середовища, матеріалу, з якого виготовлено катод і анод (в електрохімічних процесах). На платинових катодах утворюються наночастинки срібла сферичної форми, а на катодах з алюмінію – тільки плівки.

2.1.2. Нанорозмірні ефекти в нанохімії

Розмірні ефекти – це явища, які проявляються у зміні фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності речовини залежно від кількості атомів або молекул у частинці; розмірні

ефекти відбуваються в області менше 100 атомно-молекулярних діаметрів.

Виявлення розмірних ефектів – одна з основних відмінностей нанохімії від хімічних перетворень за звичайних умов перебігу реакції. Розрізняють два типи розмірних ефектів: внутрішній і зовнішній.

Внутрішній (власний) розмірний ефект пов'язаний зі специфічними змінами в об'ємних і поверхневих властивостях як індивідуальних частинок, так і одержаних унаслідок їх самоорганізації ансамблів.

Зовнішній ефект є розмірно залежною відповіддю на зовнішнє поле чи дію сил, незалежних від внутрішнього ефекту.

Експерименти з внутрішнім розмірним ефектом спрямовані на вирішення проблем електронних і структурних властивостей кластерів. До них належить хімічна активність, потенціал іонізації, енергія зв'язку між атомами в частинці і між частинками, кристалічна структура, температура плавлення і оптичні властивості. Специфічні розмірні ефекти проявляються в малих частинках. Зменшення розміру частинок різко збільшує відносну величину адгезивних сил між частинками³.

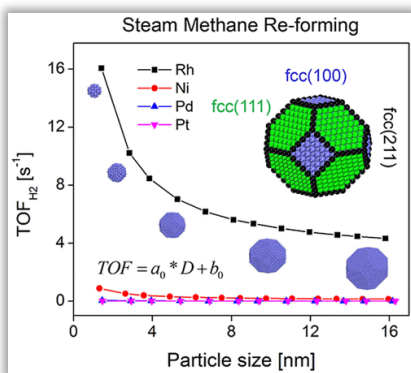


Рис. 2.3. Залежність активності від розміру частинок.

Залежність активності від розміру частинок, які беруть участь у реакції, може бути пов'язана зі зміною властивостей

частинок при їх взаємодії з адсорбованим реагентом, із кореляцією між геометричною структурою електронної оболонки, симетрією межових орбіталей металеві частинки відносно орбіталей адсорбованої молекули.

2.1.3. Вплив розміру наночастинок на їхню відносну активність при різній температурі

Дослідження активності наночастинок металів у широкому температурному діапазоні дає змогу визначити вплив температури й розміру. У випадку безлігандних кластерів, зниження температури сприяє підвищенню активності [4].

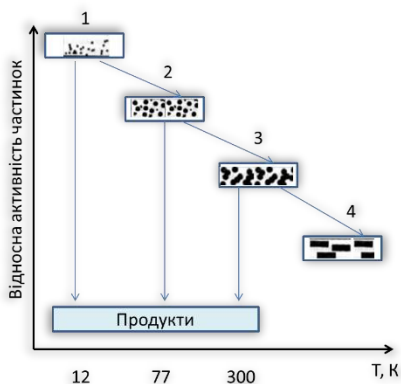


Рис. 2.4. Вплив розміру частинки металу на їх хімічну активність за різної температури: 1 – атоми, димери, тримери (1 нм), 2 – наночастинки, комплекси (1-10 нм), 3 – органозолі, наночастинки, агрегати (≥ 10 нм), 4 – компактний метал.

Як видно з рисунка, найвищу хімічну активність мають найменші наночастинки. У процесі конденсації, якщо вона не ускладнена агрегацією, атоми і невеликі кластери металів можуть утворювати молекулярні комплекси і навіть вступати в реакції за низької температури. При цьому активність димерів може бути вищою порівняно з активністю атомів.

Фактори, які впливають на хімічну активність металів:

- швидкість конденсації;

- співвідношення метал/ліганд;
- температура підкладки;
- тиск у кріохімічному реакторі.

2.1.4. Каталітичні властивості наночастинок металів

Виявлено, що кристалічний нанорозмірний Барій гексаалюмінат демонструє високу каталітичну активність у реакції горіння метану за 670 К. Це дає великі переваги в економії енергії і покращенні екологічного стану довкілля, адже відомо, що горіння метану без наночастинок стабільно відбувається за температури понад 1570 К і при цьому виділяються токсичні оксиди Нітрогену та утворюється смог. Зазначений каталізатор можна модифікувати церієм, кобальтом, манганом і лантаном. На каталітичну активність впливає розмір наночастинок: Ir – 0.74 нм, Pd – 2.2 нм тощо.

Високу каталітичну активність мають наночастинки з металічного ядра й зовнішньої оболонки. Так, наночастинки золота розміром 2 і 5 нм, оточені молекулами декантіолів є каталізаторами в електрохімічному методі окиснення Карбон(II) оксиду. Цей процес використовують для окиснення повітря, конверсії автомобільних викидів, у технологія нових паливних елементів, які ґрунтуються на процесі окиснення метанолу та інших вуглеводнів.

Останнім часом у каталізі та фото каталізі почали використовувати напівпровідникові наночастинки. Вивчено порівняльну каталітичну активність різних нанорозмірних частинок напівпровідникових оксидів і сульфідів у полярних розчинниках [5], [6], [7], [8].

Каталітичні реакції на наночастинках, на поверхні каталізатора поділяються на такі стадії:

- адсорбція вихідних речовин на поверхні каталізатора;
- міграція та хімічна реакція;
- десорбція продуктів реакції.

Розглянемо каталітичні властивості одиничного атома Паладію. Атом Паладію і півка MgO – це кластер. Поверхня

MgO та її точкові дефекти мають донорські властивості і збільшують електронну густину на атомі Паладію. Атом Паладію дифундує у поверхню і активує дві молекули ацетилену за схемою:



Утворений комплекс Pd(C₄H₄) далі активує третю молекулу ацетилену. Утворений бензен слабозв'язаний з атомом Паладію, десорбується. Лімітує процес реакція атома Паладію з F-центрами на поверхні MgO.

2.1.5. Вплив розміру наночастинок на температуру плавлення

Зі зменшенням розміру наночастинок температура плавлення може знижуватися на кількасот градусів; наприклад T_{пл} компактного золота – 1340 К, а T_{пл} наночастинок золота розміром 2 нм – 340 К. Зниження температури плавлення підвищує активність та селективність наночастинок. Наночастинок золота активно використовують в каталізі (низькотемпературне горіння, окиснення вуглеводнів, гідрування ненасичених сполук, відновлення оксидів Нітрогену).



Рис. 2.5. Компактне золото

З позиції термодинаміки перехід із твердого стану до рідкого при підвищенні температури починається з виникнення на поверхні наночастинок нескінченно тонкого рідкого шару, при цьому ядро частинки залишається твердим. Таке плавлення зумовлене поверхневим натягом, що змінює енергію системи. Згідно з Ліндеманном, кристал плавиться, коли середньоквадратичне зміщення атомів у кристалі досягає

більшої частини внутрішньоатомних відстаней. З підвищенням температури амплітуда коливань зростає доти, доки не руйнується кристалічна структура і тверде тіло починає плавитися.

Поверхневі атоми порівняно з об'ємними зв'язані слабко і в реальних умовах це може спричинити збільшення амплітуди їх коливань. Таким чином, ми отримуємо зміщення атомів на поверхні і всередині частинки.

Отже, для вільних наночастинок металів температура плавлення завжди знижується при зменшенні розмірів наночастинок.

2.1.6. Нанотехнологічна здатність наночастинок до самоорганізації. Супрамолекулярна хімія

Одне з важливих питань, яке стоїть перед технологією: як примусити молекули групуватися у певний спосіб, щоб у результаті отримати нові матеріали чи обладнання. Це і завдання супрамолекулярної хімії, оскільки вона вивчає не окремі молекули, а взаємодію між ними. Це хімія складних перетворень, які є результатом асоціації двох (або більше) хімічних частинок, пов'язаних разом міжмолекулярними зв'язками. Супрамолекулярне самозбирання полягає у спонтанній асоціації як мінімум двох компонентів, яка призводить до утворення дискретних супрамолекул або витягнутих полімерних ансамблів. Матричний синтез білків – природній приклад такого процесу. Визначальна роль належить ферментам і рецепторам певної структури.

Для процесу само збирання велике значення має:

1. Оригінальна будова молекули рецептора
2. Комплементарність іншої складової супрамолекул – субстрату, при цьому супракомплементарність субстрату визначається величиною і формою внутрішньої порожнини рецептора.

Найчастіше рецепторами є краун-етери, криптанди, клатрати тощо. Їх використовують як блоки для побудови наноструктур, які утворюються шляхом їх самоорганізації і входять у нанопростору, нанообладнання, наномашини.

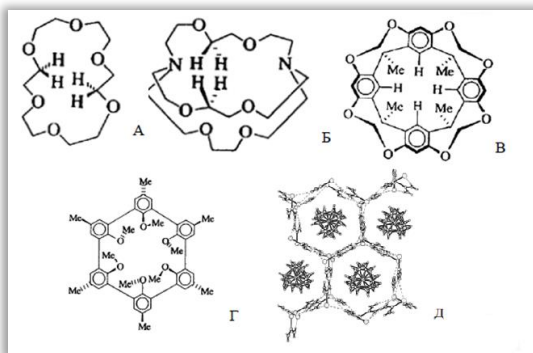


Рис. 2.6. Структура рецепторів: А – краун-етер; Б – криптанд; В – сферанд; Г – кавітанд; Д – клатрат (клатратний комплекс тіосечовини з адамантаном)

Об'єктами супрамолекулярної хімії є супрамолекулярні ансамблі, побудовані спонтанно з комплементарних фрагментів, подібно до самочинного самозбирання складних просторових структур у живій природі.

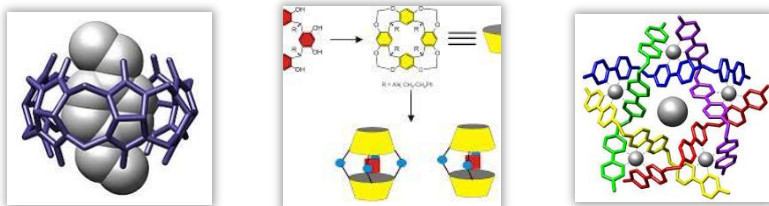


Рис. 2.7. Приклади супрамолекулярних ансамблів

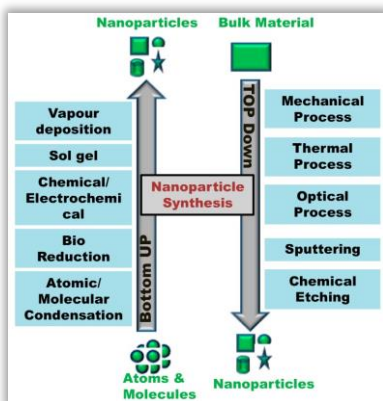
- [1]. Yadav J., Jasrotia P., Kashyap P.L., Bhardwaj A.K., Kumar S., Singh M., Singh G.P. (2022): Nanopesticides: Current status and scope for their application in agriculture. Plant Protect. Sci. <http://surl.li/knniqo>
- [2]. Samer Bayda, Muhammad Adeel, Tiziano Tuccinardi, Marco Cordani and Flavio Rizzolio. (2020). The History of Nanoscience

-
- and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*. 25(1), 112.
- [3]. Yalan Wang, Ling Xiao, Yanying Qi, Jia Yang, Yi-An Zhu De Chen. (2020). Insight into Size- and Metal-Dependent Activity and the Mechanism for Steam Methane Re-forming in Nanocatalysis . *J. Phys. Chem. C*. 124(4), 2501-2512.
- [4]. Нанохімія: підручник для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів / Уклад.: Т.І. Хорошилова, В.О. Хромишев, С.В. Рябов, О.О. Хромишева. – Мелітополь: Видавництво МДПУ ім. Б. Хмельницького, 2014. – 206 с.
- [5]. Yanchuk O.M., Ebothe J., El-Naggar A.M. at al. (2017). Photo-induced anisotropy in ZnO/PVA nanocomposites prepared by modified electrochemical method in PMA matrix. *Physica E*. 86, 184-189.
- [6]. Ozga K., Yanchuk O.M., Tsurkova L.V., Marchuk O.V., Urubkov I.V., Romanyuk Y.E., Fedorchuk O., Lakshminarayana G., Kityk I.V. (2018). Operation by optoelectronic features of cadmium sulphide nanocrystallites embedded into the photopolymer polyvinyl alcohol matrices. *Applied Surface Science*. 446, 209.
- [7]. Jean Ebothé, Jean Michel, Kityk I.V., Lakshminarayana G., Yanchuk O.M., Marchuk O.V. (2018). Influence of CdS nanoparticles grain morphology on laser-induced absorption. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 100, 69-72.
- [8]. Yanchuk O.M., Marchuk O.V., Moroz I.A., Vyshnevskiy O.A., El-Naggar A.M., Albassam A.A., Kityk I.V., Czaja P. (2019). Femtosecond laser stimulated anisotropy of electrolytically produced CdS polymer nanocomposites. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 30(19), 17741-17746.

ЛЕКЦІЯ 3

Методи синтезу наноматеріалів

- 3.1. Синтез методом хімічного відновлення.
- 3.2. Фізичні методи синтезу наночастинок металів.
 - 3.2.1. Газофазний синтез.
 - 3.2.2. Криохімічний синтез наночастинок металів.
- 3.3. Осадження з колоїдних розчинів.
 - 3.3.1. Шемплатний синтез.
 - 3.3.2. Золь-гель процес.
- 3.4. Синтез за участі високої енергії.
 - 3.4.1. Плазмохімічний синтез.
 - 3.4.2. Лазерна абляція.
- 3.5. Синтез наночастинок з використанням вибуху.
 - 3.5.1. Детонаційний вибух і електровибух.
 - 3.5.2. Шермічне розкладання.
- 3.6. Механосинтез.



The concept of top down and bottom up technology: different methods for nanoparticle synthesis.

Наночастинки мають властивості утворювати агломерати, тобто злипаються. Це стається внаслідок високої активності, яку можна знизити, додаючи стабілізатори. Наприклад, для синтезу наночастинок ZnO таким стабілізатором є атлас. Стабілізаторами можуть бути цеоліти, міцели тощо. Методів отримання

наночастинок різних розмірів є дуже багато. Проте їх усіх можна розділити на дві групи:

- 1) Збільшення окремих атомів або «підхід знизу». Для синтезу простих речовин. (Конденсація при наднизькій температурі, хімічне та фотохімічне відновлення, лазерне випаровування)
- 2) Різні варіанти диспергування або «підхід згори». (Механохімічне подрібнення, конденсація з газової фази тощо).

При диспергуванні матеріалів до нанорозмірів у наночастинках зберігається структура вихідного зразка.

3.1. Синтез методом хімічного відновлення

Цей метод є простим і доступним. Сировина – водні розчини металів; відновники – алюмогідриди, борогідриди, гіпофосфіти тощо; стабілізатори – тетрабутиламоніакбромід, натрій поліакрилат тощо. **Недоліком** методу є велика кількість домішок в одержаній колоїдній системі наночастинок. Ситуація ускладнюється тим, що окисно-відновний потенціал частинки металу визначається кількістю атомів у ній, а тому процес хімічного відновлення здійснюється в термодинамічно та кінетично нестабільних умовах. Значний вплив на процес має також температура, рН-середовище (дуже часто використовують буферні розчини для стабілізації), дифузійні та сорбційні характеристики. Найчастіше відновниками слугують тетрагідроборати лужних металів (MeBH_4). Методами хімічного і електрохімічного відновлення одержано наночастинки металів Au, Ag, Pt, Co, Cu тощо.

3.2. Фізичні методи синтезу наночастинок металів

В основі фізичних методів синтезу проходить поєднання випаровування металу в потоці інертного газу з подальшою конденсацією в камері з певною температурою.

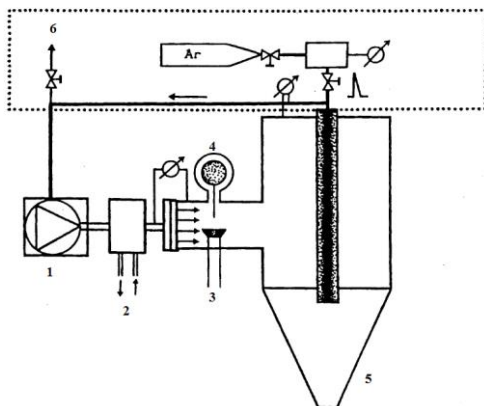


Рис. 3.1. Схема для безперервного одержання високо пористих металів за рахунок агрегації металевих частинок:
 1 – газовий компресор, 2 – теплообмінник, 3 – тигель, 4 – срібний дріт, 5 – фільтр, 6 – вакуумний насос.

Оригінальна установка використовує замкнений газовий цикл. Частинки металу, наприклад срібла, висаджуються на фільтрі, з якого струшуються пульсацією газу. У такий спосіб можна здійснювати практично безперервний процес одержання пористих агрегатів наночастинок.

3.2.1. Газофазний синтез

Ізольовані наночастинки зазвичай одержують випаровуванням речовини за контрольованої температури в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу або безпосередньо на холодній поверхні. Це найпростіший спосіб одержання нанокристалічних порошків з огляду на його високу продуктивність. На відміну від випаровування у вакуумі атоми речовини, випареної у розрідженій інертній атмосфері, швидше витрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу і утворюють кластери.

Установки, які використовують принцип випаровування-конденсації, різняться способом підведення випаровуваного матеріалу й енергії для випаровування, організацією процесу конденсації, системою збирання одержаного порошку.

Метал може випаровуватися з тигля або надходити в зону нагрівання і випаровування у вигляді дроту, впорскуваного металевого порошку чи в струмені рідини.

Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагріванням, пропусканням електричного струму крізь дріт, електродуговим розрядом у плазмі, індукційним нагріванням за допомогою струму високої і надвисокої частоти, лазерним випромінюванням, електронно-струменевим нагріванням.

Конденсація парогазової суміші з температурою від 5000 до 10000 К може відбуватися в камері з великим перерізом і об'ємом, заповненій холодним інертним газом; охолодження здійснюється як за рахунок розширення, так і завдяки контакту з холодною інертною атмосферою. Також унаслідок турбулентного змішування знижується температура пари металу і відбувається швидка конденсація.

Сприятливі умови конденсації пари металу створюються при адіабатному розширенні у соплі Лавалю (технічний пристрій для прискорення газового потоку, який проходить по соплу, до надзвукової швидкості), коли внаслідок швидкого розширення виникає значний градієнт температури і відбувається майже миттєва конденсація пари.

Збирання одержаного конденсацією нанокристалічного порошку - окреме (самостійне) завдання. Річ у тім, що окремі частинки нанопорошку такі дрібні, що перебувають у постійному броунівському русі й залишаються у завислому стані, не висаджуються під дією сили тяжіння. Для збирання їх використовують спеціальні фільтри й застосовують спосіб відцентрового осадження; у деяких випадках для цього використовують рідку плівку.

Основні закономірності утворення нанокристалічних частинок методом випаровування і конденсації:

1. Наночастинки утворюються при охолодженні пари в зоні конденсації, яка збільшується при зменшенні тиску пари; внутрішня межа зони конденсації знаходиться поблизу випарника, а її зовнішня межа може вийти за межі реактора; за тиску кількості Па зовнішня межа зони конденсації знаходиться всередині реакційної камери діаметром не менше 0,1 м.

2. При збільшенні тиску газу до кількохсот Па середній розмір частинок спочатку швидко збільшується, а згодом, в області тиску понад 2500 Па, повільно наближається до граничного значення.

3. Збільшення густини газу, наприклад при переході від гелію до ксенону, супроводжується зростанням розміру частинок у кілька разів (за однакового тиску газу).

Залежно від умов випаровування металу (тиску газу, розташування і температури підкладки) його конденсація може відбуватися як в об'ємі, так і на поверхні реакційної камери. Для об'ємних конденсатів більш характерні частинки сферичної форми, а частинки поверхневого конденсату мають огранку. За однакових умов випаровування і конденсації метали з вищою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру.

Газофазний синтез дає змогу одержувати частинки розміром від двох до кількохсот нанометрів. Високодисперсні осади срібла й міді на склі одержують випаровуванням металів у інертній атмосфері за тиску 0,01– 0,13 Па. Цим методом одержують також кластери Li_n , де $n \leq 15$. Нанокристалічні порошки оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 синтезують випаровуванням оксидних мішеней в атмосфері гелію, магнетронним розпилюванням цирконію в суміші аргону й кисню, контрольованим окисненням нанокристалів ітрію. Для одержання високодисперсних порошків нітридів перехідних металів використовують електронно-хвильове нагрівання мішеней з відповідних металів, випаровування здійснюють в атмосфері азоту чи амоніаку за низького тиску.

Для одержання нанокристалічних порошків використовують також плазмовий, лазерний і дуговий способи нагрівання. За допомогою імпульсного лазерного нагрівання металів у розрідженій атмосфері метану, кисню, азоту чи амоніаку отримують наночастинки карбідів, оксидів і нітридів відповідно. Імпульсне лазерне випаровування металів у атмосфері інертного газу (He чи Ar) і газу-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) дає змогу одержувати суміші нанокристалічних оксидів різних металів, оксидно-нітридні чи карбідно-нітридні суміші. Склад і розмір наночастинок можна контролювати зміною тиску і складу атмосфери (інертний газ і газ-реагент), потужністю лазерного

імпульсу, температурного градієнта між випаровуваною мішенню і поверхнею, на якій відбувається конденсація.

Метод конденсації пари в інертному газі часто використовують у наукових дослідженнях – для одержання невеликої кількості нанопорошків. Одержані порошки майже не агломеруються, не спікаються при порівняно низькій температурі. Метод конденсації було модифіковано з метою одержання керамічних нанопорошків з металоорганічних прекурсорів (рис. 3.2).

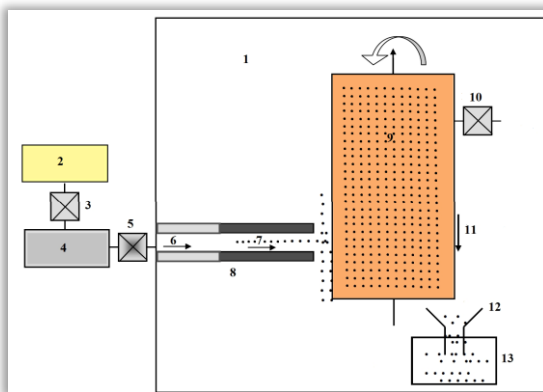


Рис. 3.2. Схема апарату для одержання нанокристалічних керамічних порошків методом конденсації пари: 1 – робоча камера (тиск газу 1–50 Па), 2 – газ-носіє, 3 – регулятор потоку, 4 – джерело прекурсора, 5, 10 – клапан, 6 – газ, 7 – частинки, 8 – нагрівальний трубчастий реактор, 9 – охолоджуваний циліндр, 11 – скребок, 12 – лійка, 13 – колектор.

У трубчастому реакторі-випарнику прекурсор змішується з інертним газом і розпадається. Утворюваний безперервний потік кластерів або наночастинок потрапляє з реактора в робочу камеру і конденсується на холодному циліндрі у процесі його обертання. Успішне здійснення процесу забезпечується низькою концентрацією прекурсора в інертному газі, швидким розширенням і охолодженням газового потоку при виході з реактора в робочу камеру, низьким тиском у робочій камері.

Одержані цим способом нанопорошки за своїми характеристиками (дисперсний склад, схильність до агломерації, температура спікання) не відрізняються від нанопорошків, синтезованих стандартним методом випаровування і конденсації.

Газофазний синтез із використанням лазерного випромінювання для утворення і підтримки плазми, в якій відбувається хімічна реакція, виявився ефективним методом одержання молекулярних кластерів.

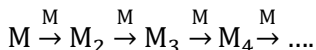
Молекулярні кластери – нова алотропна модифікація речовини з нанометровими розмірами структурних елементів. Молекулярні кластери посідають особливе місце серед речовин із наноструктурою. Найвідоміші серед них – фулерени, нова алотропна модифікація Карбону поряд із графітом і алмазом.

3.2.2. Криохімічний синтез наночастинок металів

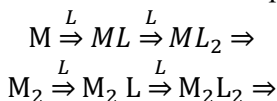
Висока активність атомів і малих кластерів металів за відсутності стабілізаторів призводить до агрегації і укрупнення частинок. Процес агрегації атомів металів відбувається без енергії активації. Стабілізацію активних атомів практично всіх елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва було здійснено за низької (77 К) і наднизької (4–10 К) температури методом матричної ізоляції. Суть цього методу полягає у використанні інертних газів за наднизької температури, найчастіше це аргон і ксенон, узяті, наприклад, у тисячкратному надлишку газу на поверхні з температурою 4–12 К. Розведення інертним газом і низька температура практично виключають можливість дифузії атомів металів і в конденсаті вони стабілізуються. Фізико-хімічні властивості таких атомів досліджували спектральними і радіоспектральними методами.

Для здійснення хімічних реакцій за низької температури потрібні рухливі стабілізовані у конденсаті активні частинки. Загалом матрична ізоляція і хімічні перетворення – взаємовиключні процеси. При дослідженні зразків, одержаних методом матричної ізоляції, у процесі нагрівання здійснено низку нових незвичайних хімічних реакцій атомів різних металів зі спеціально введеними в низькотемпературний конденсат хімічними сполуками. Такі перетворення відбуваються у двох напрямках:

перший напрям – агрегація атомів металів і утворення димерів, тримерів і наночастинок:



другий напрям – взаємодія атомів металів із лігандами і подальше формування комплексів і металоорганічних сполук:



де M – метал; L – хімічна сполука (ліганд).

Описані за наведеною вище схемою процеси в низькотемпературному конденсаті є нерівноважними і залежать від багатьох факторів:

- співвідношення метал-ліганд;
- температури охолоджуваної поверхні;
- швидкості конденсації;
- тиску пари реагентів у кріостаті;
- швидкості нагрівання зразка.

Але найбільший вплив на формування наночастинок у процесі кріоконденсації мають такі фактори:

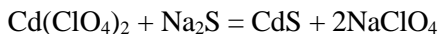
- швидкість надходження атомів до охолоджуваної поверхні;
- швидкість втрати атомами надлишкової енергії через взаємодію з конденсатом;
- швидкість видалення кластерів з області підвищеної концентрації атомів.

Одержання наночастинок металів шляхом конденсації на холодній поверхні дає змогу легко вводити до їх складу різні речовини (додатки), які можуть змінювати фізико-хімічні властивості системи.

3.3. Осадження з колоїдних розчинів

Традиційний спосіб одержання наночастинок за допомогою колоїдних розчинів здійснюється за такою схемою: при змішуванні розчинів починається взаємодія реагентів і утворюються колоїдні частинки осаду; в потрібний момент реакцію переривають і

систему переводять із рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий. Так, нанокристалічні порошки сульфідів металів одержують за допомогою реакції H_2S або Na_2S із водорозчинною сіллю металу. Наприклад нанокристалічний CdS одержують шляхом осадження з розчину Кадмій перхлорату і Натрій сульфіду:



Збільшення розмірів наночастинок переривають стрибкоподібним підвищенням рН розчину чи використанням ПАР (рис. 3.3).

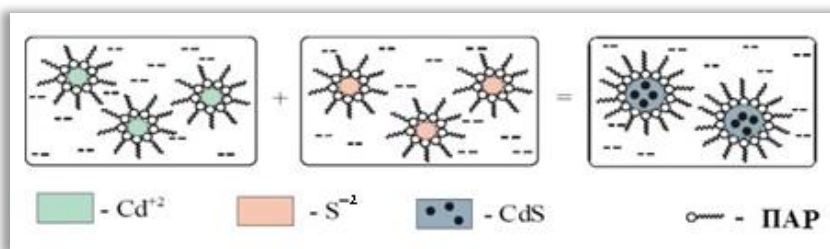


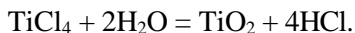
Рис. 3.3. Синтез наночастинок кадмій сульфіду, контрольований за допомогою ПАР

Металічні або напівпровідникові кластери можуть формуватися у порожнинах молекулярного цеоліту. Ізоляція кластерів у порожнинах зберігається при нагріванні до надвисокої температури.

Метод осадження з колоїдних розчинів відзначається найвищою селективністю серед інших методів одержання ізольованих наночастинок і нанопорошків. Він забезпечує одержання стабільних нанокластерів із дуже вузьким розподілом наночастинок за розміром, що має велике значення при використанні наночастинок як каталізаторів, а також при виробництві пристроїв мікроелектроніки.

Колоїдні частинки і кластери стабілізують за допомогою молекул ліганду (полімеру). Одержані таким чином металічні кластери золота, платини, паладію можуть містити від 300 до 2000 атомів.

Нанокристалічні оксиди Титану, Цирконію, Алюмінію, Ітрію можна одержати гідролізом відповідних хлоридів або гіпохлоритів. Наприклад:



Високодисперсний оксид Титану одержують також гідролізом Титан оксид-сульфату з наступним прожарюванням осаду при 1000–1300 К. Для стабілізації колоїдних розчинів використовують поліфосфати, аміни, гідроксильні іони.

Колоїдні розчини напівпровідникових оксидних і сульфідних наночастинок безпосередньо (без осадження) використовують у фотокристалічних процесах синтезу й деструкції органічних сполук, розкладанні води.

Для одержання високодисперсних порошків з колоїдних розчинів використовують також криогенне сушіння.

3.3.1. Темплатний синтез

Темплатний (від англ. template – шаблон) синтез використовують для одержання матеріалів із порожнинами заданих розміру й форми, наприклад мезопористого SiO_2 (рис. 3.4). Матеріали на основі мезопористого Силіцій оксиду надзвичайно привабливі для науки і промисловості як носії для каталізаторів і матриці для багатьох функціональних

композитних матеріалів. Темплатами слугують поверхнево-активні речовини, що утворюють рідкокристалічну фазу. Джерелом Силіцію є тетраетоксисилан. Як темплат можна використовувати D-глюкозу та її похідні (крохмаль, гуміарабік).

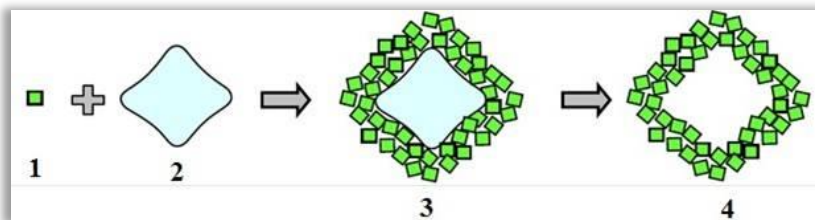


Рис. 3.4. Схема темплатного синтезу: 1 – мономер, 2 – органічний темплат, 3 – темплат у матриці, 4 – порожнина, яка зберегла форму й розмір органічного темплату

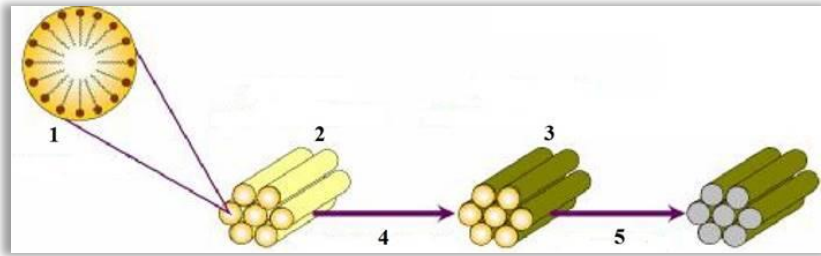


Рис. 3.5. Схема синтезу мезопористого Силіцій оксиду: 1 – міцела ПАА, 2 – рідкий кристал ПАА, 3 – темплат у матриці, 4 – введення тетраетоксисилану, 5 – відпал у потоці O_2

3.3.2. Золь-гель процес

Золь-гель-процес – технологія одержання матеріалів із визначеними хімічними і фізичними властивостями, яка включає одержання золя і наступний перехід його в гель.

Золь – високодисперсна колоїдна система з рідким дисперсійним середовищем.

Гель – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем, у якій частинки дисперсної фази утворюють просторову сітку. Гелі являють собою твердоподібні (драглисті) тіла, пружні та пластичні, здатні зберігати форму. Золь-гель-процес складається з трьох стадій:

1) Формування хімічного складу продукту (хімічна форма речовини та співвідношення компонентів), який одержують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золю. Розмір частинок дисперсної фази становить 1–3 нм.

2) Початок структурування – утворення гелю.

3) Видалення дисперсійного середовища. На цій стадії формуються міцні фазові контакти й механічне руйнування структури стає незворотним.

При висушуванні гель перетворюється на тверде тонкопористе тіло (ксерогель) з конденсаційно- кристалізаційною структурою. Завдяки високій дисперсності ксерогелів (розмір частинок 10–1000 нм) шляхом формування і спікання виробляють міцні щільні вироби певної геометричної форми з тугоплавких матеріалів, наприклад з оксидів, карбідів, нітридів, при цьому

температура спікання на 100–300 градусів нижча, ніж при використанні порошкових методів.

Золь-гель-процес використовують у виробництві неорганічних сорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів, синтетичних цеолітів, в'язучих неорганічних речовин, кераміки, скла, склокераміки, волокон, керамічного ядерного палива та ін.

3.4. Синтез за участі високої енергії

Наночастинки металів одержують в умовах впливу на хімічну систему високої енергії. Високу енергію генерують високоактивні сильні відновники – електрони, радикали і збуджені частинки. Фотохімічне (фотоліз) і радіаційно-хімічне (радіоліз) відновлення різняться енергією. Для фотолізу типові значення енергії до 60 еВ, для радіолізу - 103–104 еВ.

До особливостей хімічних процесів під впливом випромінювання високої енергії відносять: 1) нерівноважність у розподілі частинок за енергією; 2) багатоканальність, нестаціонарність процесів у взаємодіючих системах.

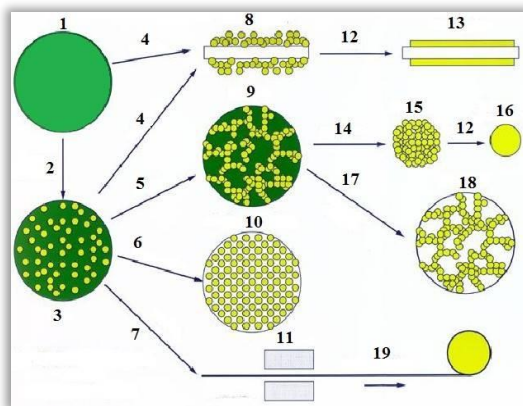
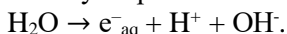


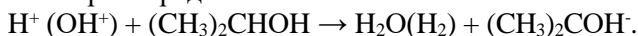
Рис. 3.6. Схема золь-гель-процесу та його продукти: 1 – розчин алкоксидів металів, 2 – гідроліз, полімеризація, 3 – золь, 4 – нанесення покриття, 5 – гелеутворення, 6 – осадження, 7 – прядіння, 8 – плівка ксерогеля, 9 – вологий гель, 10 – упорядковані частинки, 11 – піч, 12 – нагрівання, 13 – щільна плівка, 14 – випаровування, 15 – ксерогель, 16 – щільна кераміка, 17 – видалення розчинника, 18 – аерогель, 19 – керамічні волокна

Фото- і радіаційно-хімічне відновлення порівняно з хімічним має деякі переваги – більша чистота утворених наночастинок, а також можливість синтезу наночастинок у твердому середовищі і за низької температури.

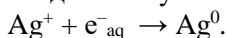
Фотохімічне відновлення у розчинах використовують для синтезу наночастинок благородних металів. При одержанні таких наночастинок із відповідних солей як середовище використовують розчини їх у воді, спирті й органічних розчинниках. У цих розчинниках під дією світла утворюються активні частинки:



У реакціях зі спиртами атом Гідрогену і гідроксил-радикал утворюють спиртові радикали:

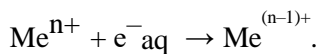


Сольватований електрон взаємодіє, наприклад, з іоном Аргентуму і відновлює його до металу:



У процесі фотовідновлення в УФ-спектрі поглинання спочатку з'являються смуги 277 і 430 нм, які відповідають кластерам Ag^{+4} і наночастинкам срібла розміром 2–4 нм. Зі збільшенням часу опроміювання максимум смуги поглинання може зміщуватися в бік і коротких, і довгих хвиль. Короткохвильове зміщення свідчить про зменшення середнього розміру частинок срібла, а довгохвильове – про агрегацію частинок.

Методом імпульсного радіолізу одержано активні частинки металів із незвичайним ступенем окиснення. Процес взаємодії іонів металу з гідратованим електроном e^-_{aq} , який має високий відновний потенціал, відбувається за схемою:



При радіаційно-хімічному відновленні спочатку утворюються атоми і невеликі кластери металів, які потім перетворюються на наночастинки. Для їх стабілізації використовують ті самі речовини, що й при хімічному відновленні. На початкових стадіях утворюються прості заряджені кластери типу Ag^{+2} , Ag^{+4} . При подальшій взаємодії кластерів формуються наночастинки. Механізм цієї взаємодії поки що не встановлено.

3.4.1. Плазмохімічний синтез

Плазмохімічний синтез – це один із найпоширеніших хімічних методів одержання високодисперсних порошків нітридів, карбідів, боридів і оксидів. Головними відмінностями цього методу є перебіг реакції у нерівноважних умовах і висока швидкість утворення зародків нової фази за малої швидкості їх зростання.

У реальних умовах плазмохімічного синтезу одержання наночастинок доцільно здійснювати за рахунок збільшення швидкості охолодження потоку плазми, в якій відбувається конденсація з газової фази; завдяки цьому зменшується розмір утворюваних частинок, а також стримується зростання частинок у процесі їх злипання. При плазмохімічному синтезі використовується низькотемпературна азотна, амоніачна.

Як вихідну сировину використовують прості речовини, галогеніди та ін. Характеристики одержаних порошків залежать від сировини, технології синтезу й типу плазмотрона – генератора плазми.

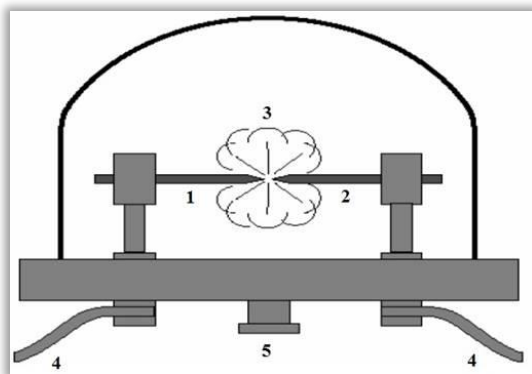


Рис. 3.7. Схема плазмохімічної установки для одержання фулеренів шляхом термічного випаровування графіту: 1 – катод, 2 – анод, 3 – зона вибухового термічного випаровування графіту, 4 – вихід до джерела напруги, 5 – вихід до вакуумного насоса і джерела гелію

Плазмотрон – технічний пристрій, у якому утворюється плазма при протіканні електричного струму крізь розрядний

проміжок. Температура плазми визначає наявність у ній іонів, електронів, радикалів і нейтральних частинок, які перебувають у збудженому стані. Наявність таких частинок забезпечує високу швидкість взаємодії і стрімкий перебіг реакцій (10^{-3} – 10^{-6} с). Висока температура зумовлює перехід практично всіх вихідних речовин у газоподібний стан із подальшою взаємодією і конденсацією продуктів.

Плазмохімічний синтез налічує кілька етапів:

- 1) утворення активних частинок у дугових, високочастотних і надвисокочастотних плазмотронах;
- 2) гартування;
- 3) виділення продуктів взаємодії.

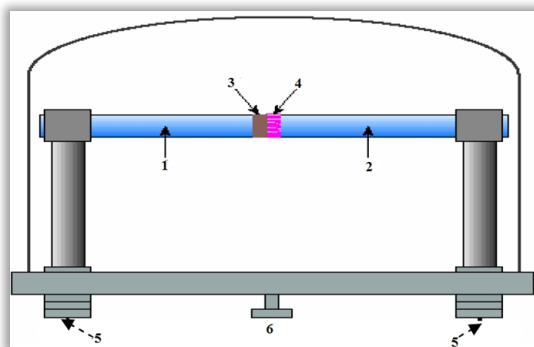


Рис. 3.8. Схема плазмохімічної установки для одержання нанотрубок: 1 – катод, 2 – анод, 3 – шар осаду, який містить нанотрубки, 4 – плазма дуги, 5 – вихід до джерела напруги, 6 – вихід до вакуумного насоса і джерела гелію

Плазмохімічні порошки карбідів металів, Бору й Силіцію зазвичай одержують взаємодією хлоридів відповідних елементів з воднем і метаном або іншими вуглеводнями в аргоновій високочастотній чи дуговій плазмі. Нітриди одержують взаємодією хлоридів з амоніаком або сумішшю азоту й водню у низькотемпературній надвисокочастотній плазмі. За допомогою плазмохімічного синтезу можна одержувати також багатокомпонентні ультрадисперсні порошки, наприклад, суміші

карбіду й нітриду, нітриду й бориду, нітридів різних елементів тощо.

Плазмохімічний синтез забезпечує високу швидкість утворення і конденсації сполуки і відзначається досить високою продуктивністю. Головні недоліки методу – низька селективність процесу і високий вміст домішок.

3.4.2. Лазерна абляція

Абляція (лат. ablation – віднімати, забирати) – багатозначний фізичний термін, який означає процес винесення речовини з поверхні твердого тіла під дією випромінювання і обтічного потоку гарячого газу. Схематично процес абляції зображено на рис. 3.9.

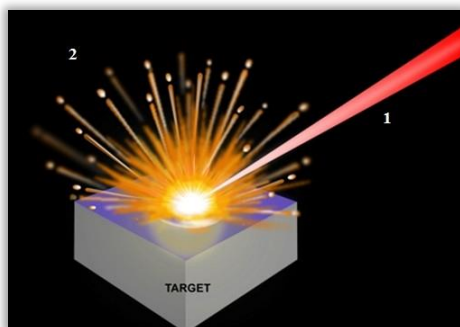


Рис. 3.9. Лазерна абляція: 1 – імпульсний лазерний промінь, 2 – атоми, іони, молекули, кластери

Лазерна абляція – метод видалення речовини від поверхні лазерним імпульсом. За низької потужності лазера речовина випаровується або сублімується у вигляді вільних молекул, атомів, іонів, тобто над опромінюваною поверхнею утворюється слабка плазма, у даному разі темна (вона не світиться). Цей режим інакше називають лазерною десорбцією. Якщо щільність потужності лазерного імпульсу перевищує поріг режиму абляції, то відбувається мікроривбух: на поверхні зразка утворюються кратер і світла плазма разом із твердими і рідкими частинками (аерозоль), що розлітаються. Режим лазерної абляції іноді називають лазерною іскрою за аналогією з традиційною електричною іскрою в аналітичній спектроскопії.

Лазерну абляцію використовують для точної технічної обробки поверхонь і в синтезі одностінних карбонових нанотрубок, в аналітичній хімії та геохімії для прямого локального і пошарового аналізу зразків. При лазерній абляції невелику частину поверхні зразка переводять у стан плазми, а потім аналізують методами емісійної або мас-спектрометрії. Відповідними методами аналізу твердих проб виступають лазерно-іскрова емісійна спектрометрія і лазерно-іскрова мас-спектрометрія.

3.5. Синтез наночастинок з використанням вибуху

Зазвичай вибух супроводжує ударна хвиля. Ці два фактори (вибух і ударна хвиля) зумовлюють утворення наночастинок металів. У момент вибуху розвиваються надвисокі температура і тиск, внаслідок чого наночастинок виникають за десятки частки мікросекунди.

Синтез із застосуванням вибуху й ударної хвилі використовують для одержання алмазного порошку, високодисперсних порошоків вісмуту, заліза, свинцю тощо.

3.5.1. Детонаційний вибух і електровибух

Існує вид механічної дії, яка одночасно створює умови і для синтезу кінцевого продукту, і для його диспергування. Це ударна хвиля і електровибух (рис. 3.10).

За допомогою ударнохвильової обробки графіту одержують нанокристалічні алмазні нанопорошки з середнім розміром частинок 4 нм. В ударній хвилі розвивається тиск до кількох десятків ГПа. Більш технологічним є спосіб отримання алмазних порошоків шляхом вибуху органічних речовин із високим вмістом Карбону і відносно низьким вмістом Оксигену. Розрізняють «сухий» і «водний» детонаційний синтез алмазних частинок. «Сухий» синтез передбачає охолодження алмазних частинок у газовій фазі, а «водний» - у водяному охолоджувачі.

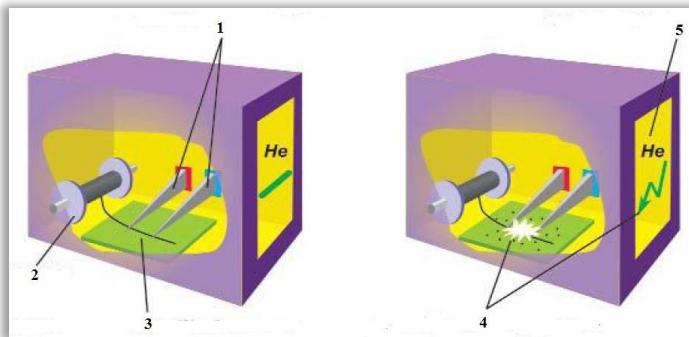


Рис. 3.10. Схема синтезу наночастинок за допомогою електровибуху: 1 – великі тугоплавкі електроди, 2 – котушка, 3 – металевий дротик, закріплений між електродами, 4 – зона електровибуху (дротик розпадається на наночастинки), 5 – зона інертного газу (гелію)

«Сухий» детонаційний синтез здійснюють у спеціальних вибухових камерах, заповнених інертним або вуглекислим газом, що запобігає окисненню утворених алмазних частинок і перетворенню їх на графіт. У промисловості освоєно конверсійний метод одержання алмазного нанопорошку шляхом вибуху боеприпасів у спеціальних камерах. При цьому розвиваються високі тиск і температура та відбувається синтез алмазу з карбонвмісних вибухових речовин, а частинки й пара металу з оболонок боеприпасів каталізують цей процес.

3.5.2. Термічне розкладання

Для термічного розкладання використовують складні елементо- й металоорганічні сполуки, гідроксиди, карбоніли, форміати, нітрати, оксалати, аміди, які за певної температури розкладаються з утворенням синтезованої речовини і виділенням газової фази.

Комбінація термічного розкладання і конденсації забезпечує надзвуковий потік газів із камери через сопло у вакуум. У камері підтримують сталі тиск і температуру.

У цьому процесі тепла енергія молекул газу трансформується в кінетичну енергію надзвукового потоку, а газ

при розширенні охолоджується і перетворюється на пересичену пару, де можуть утворюватися кластери, які містять від двох атомів до мільйона.

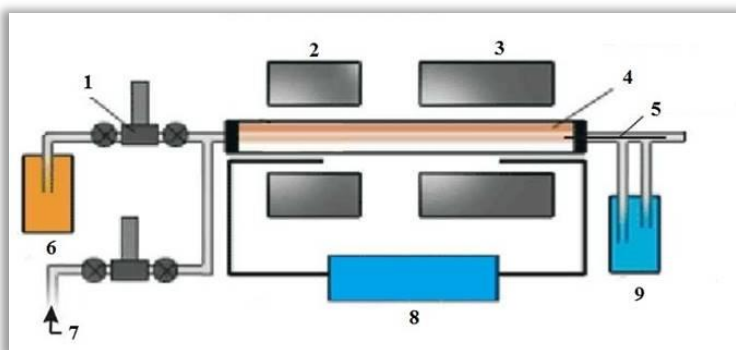


Рис. 3.11. Схема установки каталітичного піролізу вуглеводнів: 1 – розпилувальна камера, 2 – піч попереднього нагрівання (≈ 520 K), 3 – піч піролізу (≈ 1170 K), 4 – кварцова трубка, 5 – стрижень, 6 – вхід аргону, 7 – вхід реакційної суміші, 8 – контролер температури, 9 – вода

Основним недоліком процесу термічного розкладання є порівняно невисока селективність. Продукт реакції зазвичай являє собою суміш цільового продукту й інших сполук.

3.6. Механосинтез

«Механохімія, як сформулював В.Ф. Оствальд ще в 1891 р., - вивчає хімічні й фізичні зміни речовин у всіх агрегатних станах, пов'язані з дією на речовини механічної енергії». Вона вивчає процеси, в яких механічний рух керує хімічною реакцією, зближуючи молекули, а також забезпечуючи їх енергією активації.

У природі механохімія представлена в реакціях, які проходять у рідких кристалах і в активних центрах ензимів.

Різні автори неоднаково трактують механосинтез. З одного боку механосинтез – це механічна обробка твердих сумішей, унаслідок якої відбувається подрібнення і пластична деформація речовин, прискорюється масоперенесення і здійснюється перемішування компонентів суміші на атомному рівні, активується

хімічна взаємодія твердих реагентів. З іншого боку – це хімічний синтез, який здійснюється механічними системами і дає змогу позиціонувати реагенти з високим ступенем точності.

Інструментом механосинтезу є атомно-силовий мікроскоп. Сучасні сканувальні електронні мікроскопи можна використовувати для створення ковалентних зв'язків. Але для формування складних багатоатомних структур необхідні спеціально спроектовані інструменти. Один із них розроблено для відокремлення Нітрогену. Він готує реагент до механосинтетичної реакції. Запропонований інструмент відокремлення Нітрогену ґрунтується на властивостях пропінілового радикала C_3H_3 , який характеризується великою спорідненістю з Нітрогеном (рис. 3.12 а).

При цьому один кінець радикала являє собою sp^3 -пропініловий радикал, стабільний у вакуумі. Його з'єднують з тримачем маніпулятора, а другий кінець являє собою безпосередньо інструмент відокремлення Нітрогену.

Також було запропоновано інструмент на основі ацетиленового радикала (рис. 3.12 б). Він теж є хімічно стабільним і може бути приєднаним до зонда атомно-силового чи сканувального тунельного мікроскопа. Таким інструментом можна відокремити Нітроген за кімнатної температури.

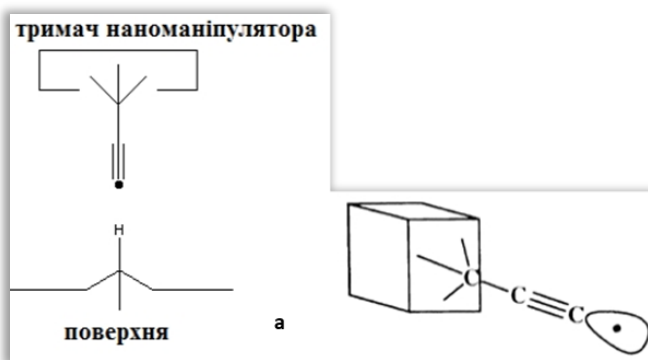


Рис. 3.12. Інструмент відокремлення Нітрогену на основі пропінілового радикала Ральфа Меркле (а) і ацетиленового радикала Еріка Дрексlera (б)

ЛЕКЦІЯ 4

Методи дослідження нанорозмірних систем

- 4.1. Електронна мікроскопія.
 - 4.1.1. Трансмісійна електронна мікроскопія.
 - 4.1.2. Сканувальна електронна мікроскопія.
- 4.2. Зондова мікроскопія.
- 4.3. Дифракційні методи.
 - 4.3.1. Рентгенографія.
 - 4.3.2. Дифракція нейтронів.
- 4.4. Інші методи.
 - 4.4.1. Рентгено-флуоресцентна спектроскопія.
 - 4.4.2. Мас-спектроскопія.
 - 4.4.3. Фотоелектронна спектроскопія.
- 4.5. Порівняння спектральних методів аналізу елементів.

Нанорозмірні системи – це наночастинки з розмірами в діапазоні від 1 до 100 нм, або ж об'єкти, що мають хоч один із параметрів менше 10 нм. Розмір і фізико-хімічні властивості наночастинок тісно пов'язані і мають велике значення при вивченні хімічних перетворень. При цьому існують деякі відмінності у підході до дослідження властивостей частинок на поверхні і в об'ємі.

До основних методів визначення розміру і властивостей наночастинок у газовій фазі належать:

- ✚ іонізація фотонами й електронами з подальшим аналізом одержуваних мас-спектрів;
- ✚ атомне розпилення і селекція за масами нейтральних кластерів;
- ✚ електронна трансмісійна мікроскопія на сітках (інформація про розмір і форму частинок).

Для одержання інформації про частинки на поверхні використовують:

- трансмісійну і сканувальну електронну мікроскопію (інформація про розмір/форму частинок, їх розподіл і топологію);
- дифракцію електронів (інформація про розмір, фазу

- (тверда/рідка), про структуру і довжину зв'язку);
- сканувальну тунельну мікроскопію (визначення розміру, форми частинки і внутрішньої структури);
- адсорбцію газів (інформація про площу поверхні);
- фотоелектронну спектроскопію (визначення електронної структури);
- електропровідність (інформація про провідну зону).

Для визначення розміру і деяких властивостей наночастинок в об'ємі і в матриці також використовують різні методи.

Наприклад, за допомогою рентгенографії можна визначити розмір і внутрішню структуру частинок. Методи електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) і ядерного магнітного резонансу (ЯМР) дають інформацію про електронну структуру. Для визначення внутрішньої структури елементів, передусім такого важливого елемента, як Ферум, активно використовують мессбауерівську спектроскопію і резонансне поглинання гамма-квантів ядрами атомів твердого тіла (гамма-резонанс). Енергія гамма-квантів невелика (150 кеВ); коли гамма-квант поглинається – ядро збуджується. Умова резонансу – однакова енергія збудження ядра і енергія квантового переходу, тобто різниця внутрішньої енергії ядра у збудженому і основному стані. Енергія переходу залежить від природи ядра і дає інформацію про мікроскопічну структуру твердих тіл. Метод прийнятний не до всіх елементів, найбільш інформативний він для аналізу Fe, Sn, Te.

4.1. Електронна мікроскопія

Мікроскопія – це основний метод визначення розміру наночастинок. Ідеться насамперед про електронну мікроскопію, де застосовують промінь із пучка прискорених електронів, і про різні варіанти зондових мікроскопів.

Електронна мікроскопія, в свою чергу, розвивається у двох основних напрямках:

- ✓ трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), у якій останнім часом виокремлюють мікроскопію високої роздільності;
- ✓ растрова сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ).

4.1.1. Трансмісійна електронна мікроскопія

Об'єкт у вигляді тонкої плівки просвічують пучком прискорених електронів з енергією 50–200 кеВ у вакуумі порядку 10^{-6} Па. Електрони, які пройшли крізь об'єкт і відхилилися його атомами на малі кути, потрапляють у систему магнітних лінз.

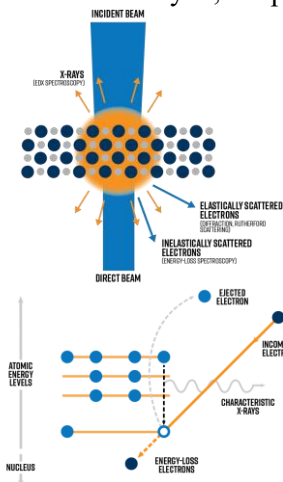


Рис. 4.1. Схематична діаграма різних типів сигналів, що виникають у ТЕМ, і способів їх використання для візуалізації та хімічного аналізу

Рис. 4.2. Діаграма, що показує взаємодію падаючого електронного пучка зі зразком, що може призвести до характерного рентгенівського випромінювання

У результаті на екрані і на фотоплівці формується зображення внутрішньої структури. Досягається роздільність 0,1 нм, що відповідає збільшенню в 10^6 разів.

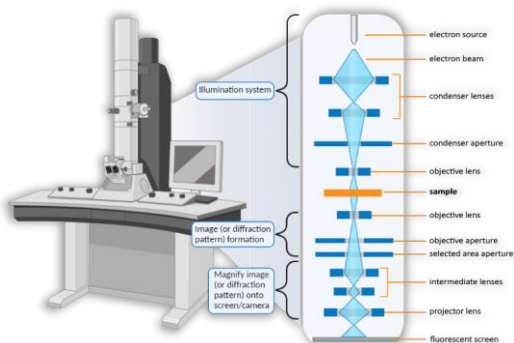


Рис. 4.3. Спрощена діаграма ТЕМ, що висвітлює основні компоненти

Роздільність залежить від природи об'єкта і способу його підготовки. Зазвичай досліджують плівки завтовшки 0,01 мкм, для збільшення контрастності використовують карбонові репліки. Сучасні ультрамікроскопи дають змогу отримати зріз завтовшки 10–100 нм. Метали досліджують у вигляді фольги. За допомогою трансмісійного мікроскопа можна одержувати дифракційні картини, які дають інформацію про кристалічність об'єкта.

4.1.2. Сканувальна електронна мікроскопія

Цей метод використовують здебільшого для вивчення поверхні частинок. Електронні промені стискаються магнітними лінзами в тонкий (1–10 нм) зонд, який послідовно переміщається по об'єкту, тобто сканує його. При взаємодії електронів з об'єктом виникає кілька типів випромінювання:

- ✓ вторинні і відбиті (віддзеркалені) електрони;
- ✓ електрони, які пройшли крізь зразок;
- ✓ рентгенівське гальмівне випромінювання;
- ✓ світлове випромінювання.

Будь-який із перелічених типів випромінювання можна реєструвати і перетворювати на електричні сигнали. Одержані сигнали підсилюються і передаються на електронно-променеву трубку. Аналогічна ситуація спотерігається в кінескопі телевізора. На екрані формується зображення, яке за потреби можна сфотографувати. Основна перевага методу – висока інформативність, а значний недолік – велика тривалість процесу. Висока роздільна здатність реалізується лише за малої швидкості розгортки. Метод використовують для частинок розміром понад 5 нм. Проблема пов'язана з товщиною зразка, яка обмежує використання методу. Для електронів з енергією 5 кеВ товщина зразка становить близько 50 нм. Щоб запобігти руйнуванню зразків, використовують спеціальні способи їх приготування. Крім того, завжди слід мати на увазі, що у зразках може відбуватися агрегація частинок під дією променя.

Одним із способів підготовки зразків є застосування ультрамікроскопів. Використовують також хімічні методи, зокрема розчинення матриці. Вигляд одержуваної при мікроскопічному

дослідженні гістограми часто залежить від методу одержання зразка.

У 80-х рр. ХХ ст. в електронній мікроскопії відбувся потужний прорив. Були створені мікроскопи з комп'ютерним аналізом елементного складу на базі спектрометра енергетичних витрат. Спектрометрію енергетичних витрат використовували в комбінованих методах ПЕМ і СЕМ. Перекомпонування системи магнітних призм дало змогу регулювати контрастність зображення, яка залежить від кута падіння, атомного номера й коефіцієнта віддзеркалення. На сучасних приладах можна одержувати селективні зображення елементів від Бору до Урану з роздільністю 0,5 нм і чутливістю до 10^{-20} г, що для Кальцію, наприклад, становить 150 атомів. Отримати таку інформацію можна за допомогою електронної мікроскопії високої роздільності.

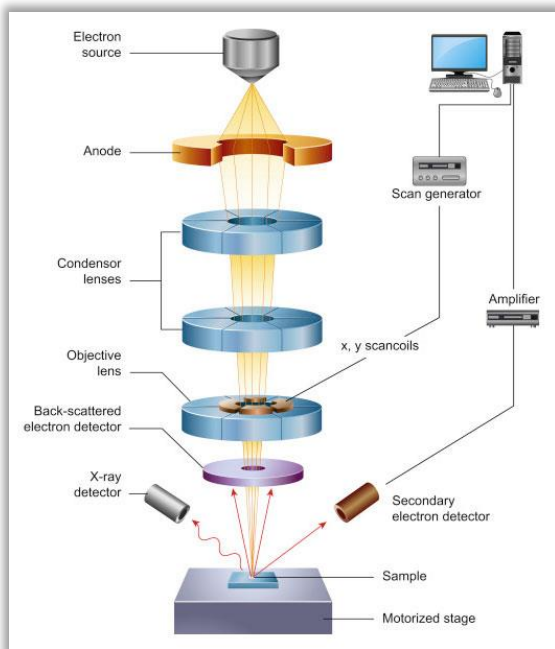


Рис. 4.4. Схема скануючого електронного мікроскопа (<http://surl.li/dwmcyi>)

Важливий етап у розвитку електронної мікроскопії пов'язаний із розробленням методів комп'ютерної обробки зображень. Комп'ютерна обробка дає змогу одержувати гістограми форми, орієнтації і розмірів. Можна виокремлювати елементи структури, проводити статистичну обробку, обчислювати локальну мікроконцентрацію, визначати параметри кристалічної решітки. За допомогою вмонтованих у прилади процесорів можна гнучко керувати комп'ютером.

4.2. Зондова мікроскопія

Зондові мікроскопи – це базові фізичні метрологічні інструменти ХХІ століття. За допомогою їх можна не тільки вимірювати, а й формувати і досліджувати наноструктури. У 1981 р. Г.К. Бінніг і Г. Рорер створили сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ або STM - *scanning tunneling microscope*), а в 1986 р. вони одержали Нобелівську премію. Мікроскоп дає змогу досліджувати поверхню з нанометровою просторовою роздільністю. Всі сканувальні зондові мікроскопи об'єднують спосіб отримання інформації про властивості досліджуваної поверхні.

Основна деталь такого мікроскопа – зонд, який перебуває в механічному контакті з поверхнею. При цьому між зондом і зразком встановлюється баланс взаємодії. Цей баланс врівноважує сили притягання і відштовхування (електричні, магнітні, ван-дер-ваальсові), процеси обміну тунельними електронами і фотонами.

Після встановлення балансу починається сканування. Зонд пересувається рядок за рядком над ділянкою поверхні. Рух здійснюється за допомогою п'єзоманіпулятора. Зразок може переміщуватися у трьох напрямках.

Сканувальна зондова мікроскопія (СЗМ) – один із найважливіших сучасних методів дослідження морфології та локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою просторовою роздільною здатністю. Хоча стосовно наночастинок термін «мікроскопія» не відображає сутності процесу і слід було б говорити про «наноскопію».

Останнім часом створено кілька різновидів сканувальних зондових мікроскопів – приладів, у яких досліджувана поверхня

сканується спеціальною голкою-зондом, а результат реєструється у вигляді тунельного струму (тунельний мікроскоп), механічного відхилення мікродзеркала (атомно- силовий мікроскоп), локального магнітного поля (магнітний силовий мікроскоп), електростатичного поля (електростатичний силовий мікроскоп) та іншими способами

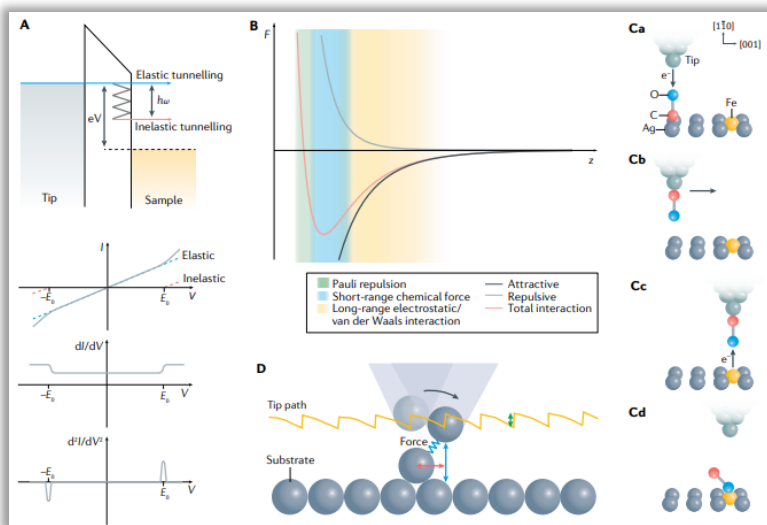


Рис. 4.5. Схеми скануючої зондової спектроскопії та маніпуляції (**A** - Схематичне зображення непружного тунелювання (червоний) і пружного тунелювання (синій); **B** - Схема типових кривих сила-відстань; **C** - Схема утворення одинарного зв'язку за допомогою сканування; **D** - Схематичний показ процесу латерального відтягування атома через наконечник STM). {Bian K., Gerber C., Heinrich A.J. et al. (2021). Scanning probe microscopy. *Nat Rev Methods Primers*. 1(36).}

Сканувальний зондовий мікроскоп схематично зображено на рис. 4.6. Зонд являє собою тонке металеве (вольфрамове) вістря, на кінці якого міститься лише один атом; діаметр вістря – 0,2 нм (рис. 4.7(1)). П'єзоелектричні датчики дають змогу встановлювати зонд на відстані 1–2 нм від досліджуваної поверхні (рис. 4.7(3)).

Зонд переміщується уздовж поверхні (рис. 4.7(2)),

виконуючи растрове сканування. При цьому зміна напруги на електроді п'єзоелемента у ланцюзі зворотного зв'язку, з великою точністю повторюючи рельєф поверхні зразка, записується у пам'яті комп'ютера у вигляді залежності $Z = f(x,y)$, а потім відтворюється за допомогою спеціального програмного забезпечення засобами комп'ютерної графіки.

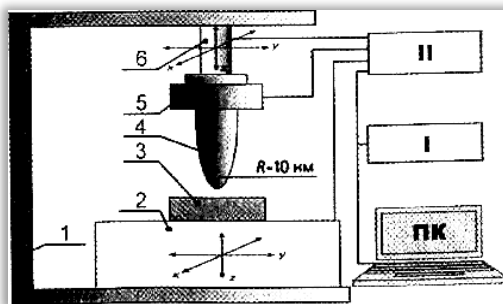


Рис. 4.6. Типова схема сканувального зондового мікроскопа (I – програмне забезпечення комп'ютера; II – контролер): 1 – станіна, 2 – трикоординатний автоматичний столик, 3 – досліджувана поверхня, 4 – зонд, 5 – датчик положення зонда, 6 – просторовий п'єзодатчик

За змінами напруги на зонді комп'ютер будує тривимірне зображення поверхні. При цьому роздільна здатність мікроскопа досягає атомного рівня, тобто можна побачити окремі атоми, розміри яких становлять 0,2 нм.

За допомогою сканувального тунельного мікроскопа можна «розтинати» молекулу; відірвавши від молекули кілька атомів, досліджувати їхні електронні властивості; можна примусити атоми притягуватися до вістря зонда або відштовхуватися від нього; можна також пересувати атоми вздовж поверхні.

У всіх зондових пристроях аналіз відповідної взаємодії здійснюється при підтримці сталого зазору між зондом і зразком за схемами режиму контакту або переривчастого контакту.

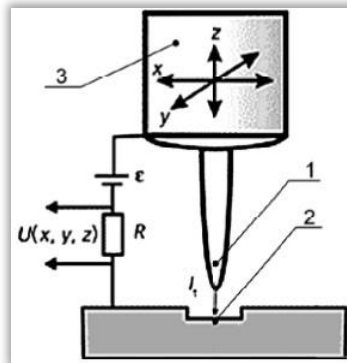


Рис. 4.7. Схема сканувального тунельного мікроскопа:
1 – зонд, 2 – досліджувана поверхня, 3 – п'єзодатчик

Принцип дії атомно-силового мікроскопа (АСМ або *AFM* - *atomic-force microscope*) ґрунтується на використанні сили міжатомних зв'язків речовини. На малій відстані між двома атомами (1 \AA) виникають сили відштовхування, а на великій – сили тяжіння. Як відомо, аналогічні сили діють між будь-якими зближуваними тілами. В атомно-силовому мікроскопі є сканувальна поверхня (рис. 4.8(3)) і зонд у вигляді алмазної голки (рис. 4.8(1)). Електронна хмара – вістря алмаза – тисне на електронні хмари окремих атомів зразка, породжуючи відштовхувальну силу, яка змінюється відповідно до рельєфу поверхні.

У більшості атомно-силових мікроскопів використовують оптичні датчики. Промінь лазера падає під кутом на поверхню левера і віддзеркалюється у центр чотирисекційного фотодіода. При згинанні левера виникає різниця сигналів відповідних ділянок фотодіода. Різниця сигналів правого й лівого сегментів, які відображають сили тертя при скануванні, вводиться у комп'ютер, фіксується на моніторі, проходить крізь пропорційні й інтегральні ланки зворотного зв'язку, порівнюється з опорним; різниця підсилюється і передається на електрод п'єзоманіпулятора. В результаті зразок переміщується у вертикальному напрямку.

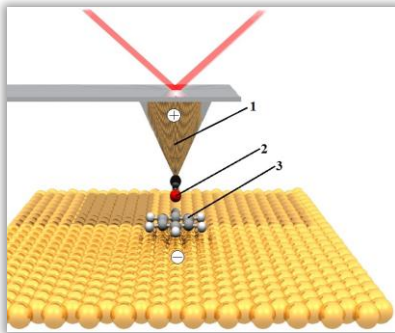


Рис. 4.8. Принцип дії атомно-силового мікроскопа:
 1 – голка зонда, 2 – електрон, 3 – досліджувана поверхня

В атомно-силовому мікроскопі можливий також режим переривчастого контакту. Для цього застосовують додатковий п'єзоманіпулятор, який генерує вимушені коливання левера. Сили взаємодії зонда і зразка, їхня фізична природа і характер складні. Вони визначаються поверхневими й геометричними характеристиками матеріалу зонда і зразка, властивостями середовища, в якому проводять дослідження. Тиск зонда значний, близько 10^9 Па, він може перевищувати міцність багатьох матеріалів. Для підкладок зазвичай використовують слюду і графіт. Ці матеріали пластинчасті і мають гладеньку поверхню. АСМ уможливають дослідження без руйнування зразків.

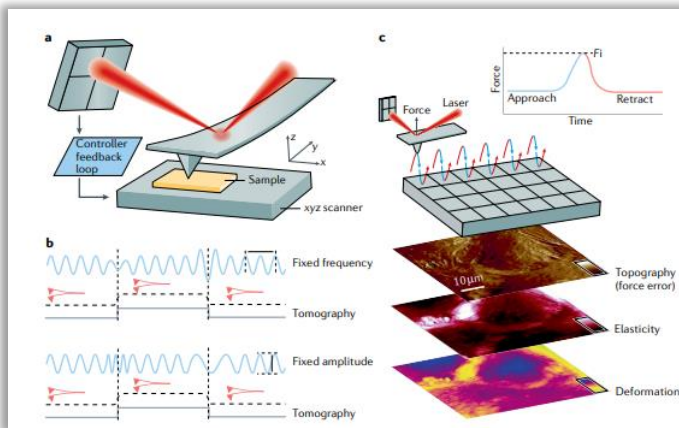


Рис. 4.9. Основи атомно-силової мікроскопії

За допомогою атомно-силової мікроскопії можна не тільки побачити окремі атоми, а й вибірково впливати на них, зокрема переміщувати атоми на поверхні. Використовуючи метод АСМ, учені розробили двовимірні наноструктури. Наприклад, у дослідному центрі компанії ІВМ шляхом послідовного переміщення атомів Ксенону на поверхні монокристалу нікелю працівники змогли викласти літери логотипу компанії, при цьому використали 35 атомів Ксенону. При виконанні таких маніпуляцій виникають чималі труднощі. Зокрема, необхідно створити умови для надвисокого вакууму (10^{-9} Па), охолоджувати підкладку й мікроскоп до наднизької температури (4–10 К); поверхня підкладки має бути атомарно чиста і атомарно гладенька, для чого використовують спеціальні методи її підготовки. Охолоджують поверхню для зменшення поверхневої дифузії висаджуваних атомів.

Атомно-силовий мікроскоп можна використовувати для визначення рельєфу поверхні різних речовин (провідників, ізоляторів, напівпровідників) на нанорівні. За його допомогою можна спостерігати будь-які дефекти структури, локалізовані на досліджуваній поверхні, а також домішки. Крім того, АСМ дає змогу виявити межі різних блоків, наприклад доменів у кристалах. На перших мікроскопах такого типу тиск вістря був надто високий і спотворював форму багатьох біологічних молекул, розчавлював їх або виштовхував із зони сканування.

У нових моделях сканувальних мікроскопів тиск зонда на досліджувану поверхню знизили у 10 разів. Відтоді вчені за допомогою АСМ почали ефективно вивчати біологічні об'єкти, наприклад віруси, гени, а передусім ДНК. Так було відкрито шлях до розвитку біомолекулярної нанотехнології.

Бельгійські та італійські хіміки розробили методику, яка дає змогу за допомогою АСМ переносити на підкладку окремі органічні молекули. Для експерименту, який здійснювали за кімнатної температури, використовували довгі полімерні молекули у формі ланцюгів, що утримувалися за рахунок хемосорбції на голці АСМ, покритій шаром золота.

При зближенні голки з кремнієвою підкладкою, покритою

спеціальною речовиною з хімічними активними групами NH_2 , виникав міцний ковалентний зв'язок між ланцюгом і підкладкою. Цей зв'язок був міцніший, ніж зв'язок C-Au , за рахунок якого ланцюг тримався на голці АСМ. Тому при віддаленні голки від підкладки ланцюг відривався і залишався на підкладці.

Результат цього дослідження свідчить про принципову можливість здійснення хімічних реакцій між кількома молекулами, доставленими голкою АСМ у задану точку поверхні.

Зонд растрового термічного мікроскопа являє собою найменший у світі термометр; він дає змогу вимірювати поверхневі зміни температури в десятитисячні частки градуса на довжині кількадесят нанометрів. Це вольфрамовий дріт із нікелевим покриттям. Між покриттям і дротом є прошарок діелектрика, і лише в точці вершини вольфрам і нікель контактують. Такий вольфрамо-нікелевий зонд працює як термопара, генеруючи напругу, пропорційну температурі навколишнього середовища. Таким чином, зміна теплоти проявляє топографію досліджуваної поверхні.

Науковці розробили комплекс нанотехнологічного обладнання «УМКА» (рис 4.10) для роботи на атомно-молекулярному рівні в галузях фізики, хімії, біології, медицини, генетики та інших фундаментальних і прикладних наук.

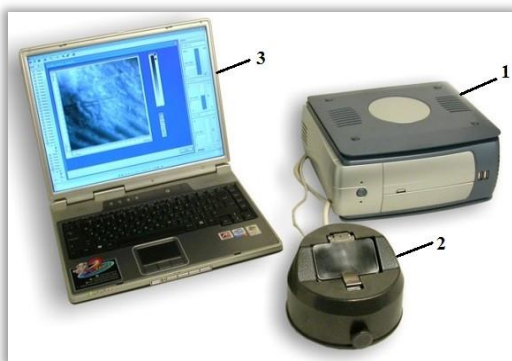


Рис. 4.10. Нанотехнологічне обладнання «УМКА»:

- 1 – система віброзахисту, 2 – тунельний мікроскоп,
3 – комп'ютер зі спеціальним програмним забезпеченням

Комплект «УМКА» використовують для аналізу стану покриттів і поверхонь оброблюваних деталей, для експрес-аналізу в криміналістичних і медичних лабораторіях, для дослідження електропровідних поверхонь.

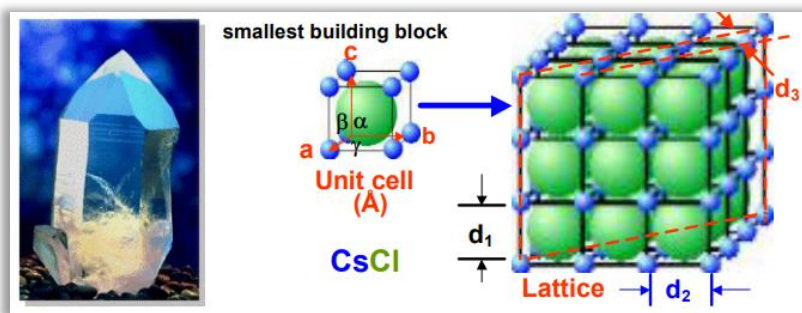
4.3. Дифракційні методи

Ці методи охоплюють дифракцію рентгенівських променів і нейтронів і порівняно з електронною мікроскопією є вузькоспеціалізованими. Водночас аналіз дифракційних рефлексів, зумовлених структурою атомів окремих частинок, придатний для дуже малих частинок.

4.3.1. Рентгенографія

Взаємодія рентгенівських променів із кристалами, частинками металів, молекулами зумовлює їх розсіювання. З початкового пучка променів із довжиною хвилі $\lambda = 0,5\text{--}5 \text{ \AA}$ виникають вторинні промені такої самої довжини хвилі, спрямованість та інтенсивність яких пов'язані з будовою об'єкта. Інтенсивність дифрагованого променя залежить також від розміру й форми об'єкта. Полікристалічні частинки зумовлюють виникнення конусів вторинних променів, кожен конус відповідає визначеній сім'ї кристалічних площин. Якщо кристалики малі і їх багато – конус буде суцільний, про що свідчить нерівномірна чорнота кільця.

Кристал – це природна дифракційна кристалічна решітка, яка має чітку періодичність.

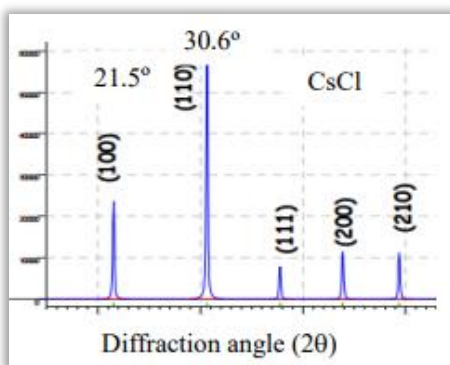


Кристали для дослідження повинні мати розмір близько

0,1 мм і абсолютно правильну структуру. Для визначення структури середньої складності, яка налічує 50–100 атомів в елементарній комірці, вимірюють інтенсивність сотень і навіть тисяч відбитків. Цей процес здійснюють, використовуючи мікроденсиметри і дифрактометри, керовані ЕОМ. Раніше для таких операцій потрібні були місяці, а зараз це можна зробити за один день.

Досліджуючи аморфні матеріали і не до кінця упорядковані частинки в полікристалах, за допомогою рентгенографії можна визначити фазовий склад, розміри й орієнтацію зерен (текстуру).

Широко використовується метод малокутового розсіювання, який дає змогу вивчати просторову неоднорідність із розміром 5–10 Å. Застосовують цей метод для дослідження пористих високодисперсних матеріалів, сплавів.



Рентгенографія матеріалів – це галузь досліджень рівноважного й нерівноважного стану матеріалів, фазового складу, фазових діаграм, залишкового напруження тощо на основі рентгенівських дифракційних методів.

4.3.2. Дифракція нейтронів

Нейтрон – це частинка, яка за своїми властивостями підходить для аналізу різних матеріалів. Ядерні реактори дають теплові нейтрони з максимальною енергією 0,06 еВ, якій відповідає хвиля де Бройля з $\lambda = 1 \text{ \AA}$, сумірна з величинами міжатомних відстаней. На цьому ґрунтується метод структурної нейтронографії. Сумірність енергії теплових нейтронів із тепловими коливаннями

атомів і груп молекул використовують для аналізу в нейтронній спектроскопії, а наявність магнітного моменту створює основу магнітної нейтронографії.

4.4. Інші методи

4.4.1. Рентгено-флуоресцентна спектроскопія

Метод заснований на збудженні атомів досліджуваної речовини випромінюванням малопотужної рентгенівської трубки. При цьому виникає вторинне флуоресцентне випромінювання, яке потрапляє на диспергувальний кристал-аналізатор і, відбившись від нього, реєструється пропорційним детектором.

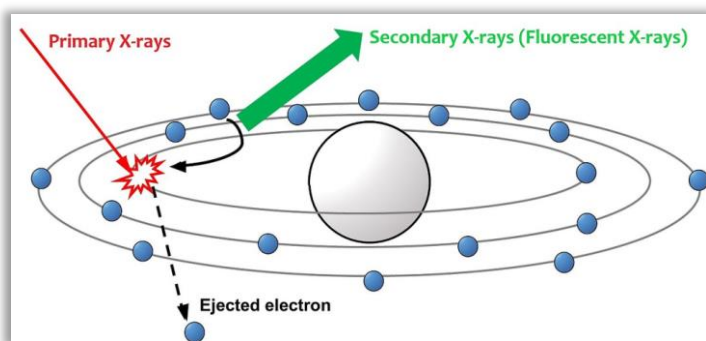


Рис. 4.11. Принцип випромінювання флуоресцентного рентгенівського випромінювання

Кристал-аналізатор і детектор переміщуються гоніометром. При цьому кожному зафіксованому положенню гоніометра відповідає певна довжина хвилі вторинного випромінювання, обрана аналізатором. Елементний склад зразка характеризується спектральними лініями, а їхня інтенсивність зумовлена кількісним вмістом елементів у зразку. Концентрацію зазвичай обчислюють за допомогою ЕОМ шляхом порівняння з результатами аналізу стандартних зразків.

Рентгено-флуоресцентний метод дає змогу швидко і з високою точністю аналізувати практично всі елементи періодичної системи у твердих, рідких, порошкоподібних і плівкових зразках.

4.4.2. Мас-спектроскопія

Метод використовує розподіл іонізованих частинок за їхньою масою на основі взаємодії магнітного й електричного полів. У динамічних приладах аналізують час, протягом якого іони долають певну відстань. У квадрупольному мас-спектрометрі розділення іонів здійснюється в поперечному електричному полі, яке створює квадрупольний конденсатор. Важкі іони відстають у польоті від легких. Відбувається розшарування іонного пакету. Це пояснюється тим, що у вихідному пакеті енергія всіх іонів однакова, а їх швидкість і час прольоту аналізатора зворотно пропорційні квадратному кореню з маси.

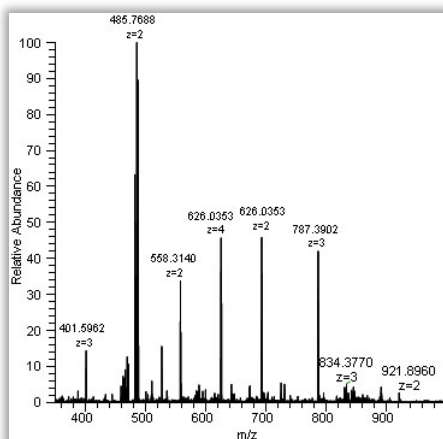


Рис. 4.12. Приклад мас-спектру

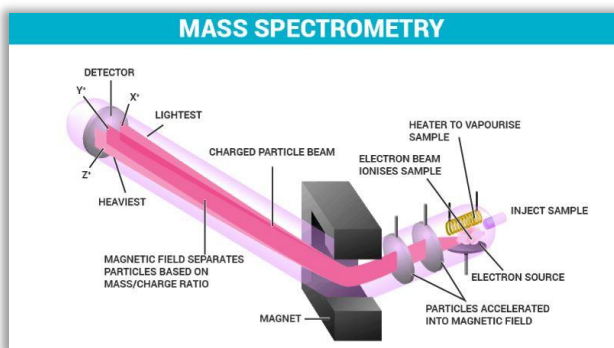


Рис. 4.13. Прилади для мас-спектрометрії

4.4.3. Фотоелектронна спектроскопія

Метод заснований на вимірюванні енергії спектрів електронів, які вилітають при фотоелектронній емісії. Аналізується випускання електронів твердими тілами під дією фотонів. Метод дає змогу досліджувати розподіл електронів у зоні провідника, аналізувати склад речовини, тип хімічного зв'язку.

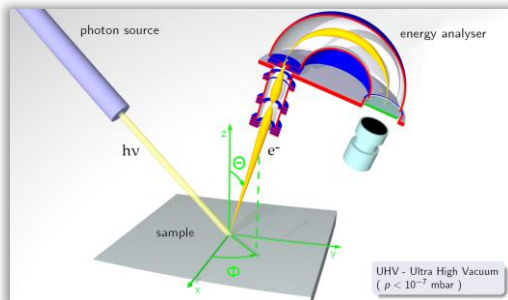


Рис. 4.14. Схема фотоелектронного спектрометра (<http://surl.li/llcbiw>)

У металах відбуваються значне відбиття фотонів і взаємодія з електронами провідності, квантовий вихід малий, що обмежує використання методу.

4.5. Порівняння спектральних методів аналізу елементів

У даному розділі розглянуто не всі методи, які використовують для аналізу наночастинок різних елементів.

Порівняти між собою методи аналізу елементів практично неможливо через їхнє розмаїття й різні умови використання. Тому обмежимося варіантами деяких найпоширеніших спектральних методів (табл. 4.1). Важливими характеристиками будь-якого методу є межа виявлення і маса (об'єм) проби.

Деякі проблеми аналізу малих кластерів і наночастинок металів пов'язані з відтворенням розмірів наночастинок, одержаних різними методами, на мікро- й макрорівнях.

Ускладнення при дослідженні наночастинок виникають при одночасному використанні кількох методів аналізу. Розв'язання цієї проблеми має особливе значення для нанохімії. Для більшості

хімічних перетворень за участі частинок розміром близько 1 нм, які містять до 10 атомів, неможливо встановити стехіометричне рівняння реакції. Це пов'язано з тим, що ці реакції здійснюються здебільшого в нерівноважних умовах і практично неможливо проконтролювати зміни концентрації та складу вихідних речовин і кінцевих продуктів. Методи дослідження складу, розміру, властивостей наночастинок потребують дальшого розвитку й удосконалення.

Таблиця 4.1

Порівняльний аналіз спектральних методів

Метод	Межа виявлення, %	Маса (об'єм) проби
Атомно-емісійний спектральний аналіз	$10^{-7} - 10^{-4}$	10 – 100 мг
Атомно-абсорбційний аналіз	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,1–1,0 мг
Атомно-флуоресцентний аналіз	$10^{-8} - 10^{-6}$	1 – 5 мл
Рентгено-флуоресцентний аналіз	$10^{-5} - 10^{-4}$	0,1 мг
Спектрофотометрія	$10^{-4} - 10^{-3}$	0,2 – 10 мл
Лазерна мас-спектрографія	$10^{-8} - 10^{-5}$	5 – 100 мг

Таким чином, для вивчення індивідуальних наночастинок у газовій фазі і в об'ємі наноструктур використовують різні методи. Але для всебічного дослідження наночастинок металів, які мають високу активність і здатні змінювати її залежно від кінетичних і термодинамічних умов, необхідний розвиток нових методів. При цьому такі методи повинні не тільки вимірювати, а й детально контролювати зміну властивостей наночастинок у процесі їх утворення, подальшої самоорганізації і встановлення на цій основі функціонуючого нанотехнологічного обладнання.

ЛЕКЦІЯ 5

Галузі використання нанорозмірних матеріалів

- 5.1. *Елементи наноелектроніки та нанофотоніки.*
- 5.2. *Наноелектронний чип пам'яті.*
- 5.3. *Елемент логічного заперечення «NOT».*
- 5.4. *ІЧ-світлодіод із нанотрубки.*
- 5.5. *Елемент живлення.*
- 5.6. *Медицина.*
- 5.7. *Промисловість.*
- 5.8. *Перспективи.*

5.1. Елементи наноелектроніки та нанофотоніки

Власні нанопрограми розвивають практично всі провідні розробки електроніки – IBM, Hewlett-Packard, Hitachi, Lucent, Misubishi, Motorola, NEC та ін. Фахівці Intel спільно з ученими університету Берклі продемонстрували одноелектронний транзистор на базі фулеренів. А у ряді фірм уже проєктуються одноелектронні логічні схеми.

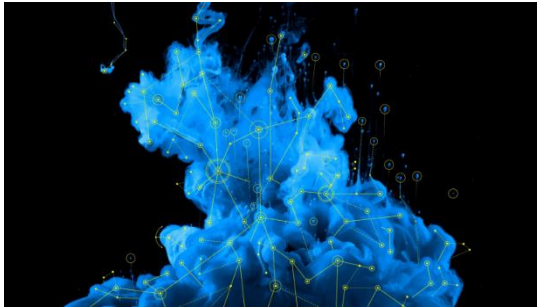


Рис. 5.1. Приклад нанопрограми (<http://surl.li/uhmgj>)

Компанія IBM представила нову технологію зберігання інформації, за допомогою якої можна буде добитися густини запису порядку трильйона біт на квадратний дюйм. У новій технології

Millipede (багатоніжка) компанії IBM – все незвичайно: і підхід до організації зберігання даних, і час «народження» нової технології, і небувала кількість циклів запису/перезапису. Ноу-хау компанії IBM лише «відлуння» давно забутих перфокарт, із єдиною

лише різницею у тому, що технологія реалізована на мікроскопічному рівні і не є «одноразовою по відношенню до носія інформації». Основний елемент Millipede – масив кремнієвих кронштейнів завдовжки 70 мкм і завтовшки 0,5 мкм, на кожному з яких знаходиться мікроскопічна голка завдовжки 2 мкм. У представленому компанією ІВМ демонстраційному зразку використовувався масив 32х32 із розмірами всього 3х3 мм.

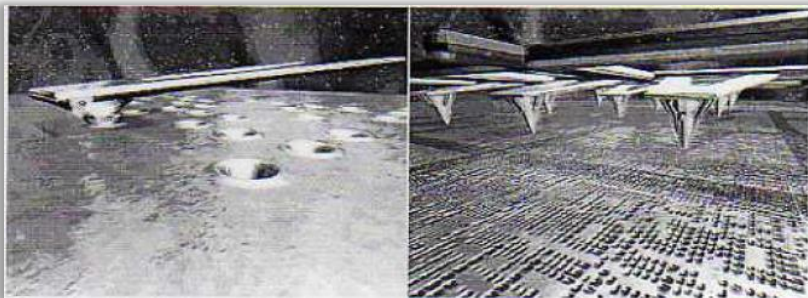


Рис. 5.2. Схема роботи Millipede

Представлений зразок «мікроскопічної перфокарти» є дуже тонким шаром полімерного матеріалу на кремнієвій підкладці. Запис на нього проводиться методом схожим із випалюванням, таким чином, що наконечник кожного кремнієвого кронштейна з розміщеною на ньому голкою, будучи зоною підвищеного опору, при подачі на нього імпульсу електричного струму розігрівається (до 40000 С), і голка, здійснюючи поступальний рух, «випалює» на поверхні носія воронку. Воронка має орієнтований діаметр 10 нм, що набагато більше максимальних нерівностей матеріалу перфокарти, тобто легко може бути інтерпретована як біт інформації. Після подачі імпульсу кронштейн займає початкове положення, а поверхня з мікровибитою і сама голка охолоджується. Читання даних проводиться аналогічним методом. Різниця полягає лише у тому, що скасування площі накопичувача проводиться під дією імпульсу струму, дещо меншого від імпульсу, який використовується при записі. У результаті голка кронштейна прогрівається до більш низької температури, що дозволяє нахилити кронштейн, але не дати можливість голці залишити на поверхні

носія слід. У разі попадання голки у заглибину (раніше залишену воронку) інтенсивність теплообміну від неї різко збільшується, а температура зменшується. Необхідно відмітити, що температура і тепловий потік є функціями електричного (і термічного) опору, іншими словами – при попаданні у воронку, реєструюча логіка «бачить» різкий стрибок опору, розпізнаючи у ньому біт інформації.

Особлива цінність ноу-хау компанії IBM полягає у його «багаторазовості». Якби нова технологія не мала такої можливості, вона б не володіла такими перспективами на сучасному ринку пристроїв зберігання даних. Досягається «багаторазовість» у технології Millipede використанням полімеру, який в області воронки знаходиться у метастабільному стані. З цього стану можна легко вивести зовнішньою дією. У даному випадку – розігріванням до температури дещо перевищуючої температуру утворення воронки. Цього ефекту можна досягти, наприклад, шляхом проходження гарячого плоского мініатюрного спеціалізованого нагрівача над воронкою. Застосування такої техніки очищення за свідченнями фахівців IBM складає 100 тисяч циклів запису/перезапису. Що стосується управляючої ланки голчатих кронштейнів, то вона заснована на електронних ланцюгах із тимчасовим мультиплексуванням, аналогічних тим, що використовуються у мікросхемах DRAM. Переміщення носія уздовж масиву забезпечується електромагнітним приводом, що дозволяє одній голці покривати площу розміром 100 x 100 мкм.

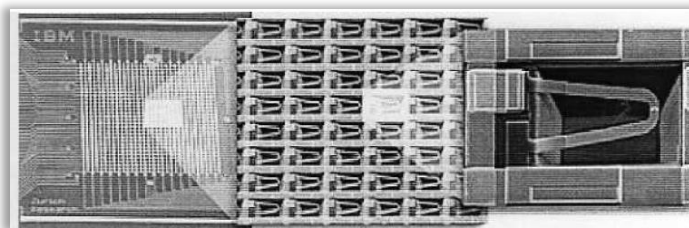


Рис. 5.3. Електронна фотографія масиву кронштейнів і одного осередку Millipede

Відносно прогнозованої швидкості роботи пристроїв на основі технології Millipede висловлюються припущення, що вона

складе порядку 1-2 Мб/сек. На тестовому зразку були показані дещо скромні показники – одиниці кілобітів на одну голку.

Енергоспоживання у перспективі варіюватиметься залежно від матеріалу накопичувача, що використовується, проте навряд чи перевищить 100 мВт, тобто приблизно дорівнює енергоспоживанню flash-карт. Представлений зразок продемонстрував густину запису 200 Гб на квадратний дюйм, а потенційна місткість пристроїв на базі існуючої технології – 0,5 Гб. Нова мета компанії IBM – створення пристрою, що використовує масив кронштейнів 64x64, розміром 7x7 мм. Проте, представлена технологія нанокронштейнів, не єдине її потенційне застосування. Якщо консолі оснастити не голками, а сенсорами, то технологія з успіхом може застосуватися як діагностуючий або аналізуючий прилад у медицині або відстежуючий чистоту речовини у хімічній промисловості.

5.2. Наноелектронний чип пам'яті

У лабораторії квантових досліджень Hewlett-Packard (Quantum Science Research Labs) досягли найвищої густини на даний момент і навіть готові продемонструвати 64-біт чип енергозалежної пам'яті, в якому роль елементів пам'яті відіграють окремі молекули. Цей чип поміщається на площі в один квадратний мікрон. Крім того, HP вдалося сумістити елементи, що запам'ятовують і керують, в одному молекулярному пристрої. Найдивніше, що у компанії HP уже розроблена методика виробництва нанолітографічного друку, що дозволяє робити копії чипів на пластинах, подібно тому, як робляться копії сторінок із оригінал-макету у друкарнях.

Чип виготовляється таким чином: спочатку створюється форма-прес із восьми паралельних ліній, кожна шириною 40 нанометрів, після чого прес притискається до полімерного шару на напівпровідниковій пластині для створення поглиблень, які потім заповнюються платиною і грають роль провідників. На поверхню заготовки, що вийшла, наноситься мономолекулярний шар молекул, стан яких змінюється подачею зовнішніх електричних полів. Потім зверху наносяться провідники, що йдуть під прямим кутом до вже існуючих. У результаті, у кожній із 64 точок перетину

паралельних і перпендикулярних провідників між ними знаходиться близько 1000 молекул, що грають роль комірки, що запам'ятовує. Запис одиниці відбувається імпульсом струму, що змінює опір комірки. Читання проводиться вимірюванням опору при різниці потенціалів, меншій рівня запису одиниці. Логічні управляючі пристрої для зв'язку створюваних елементів пам'яті з електронною інфраструктурою вносяться пізніше (складаються з молекулярних ключів у перетинах провідників) і грають роль демультіплексора.

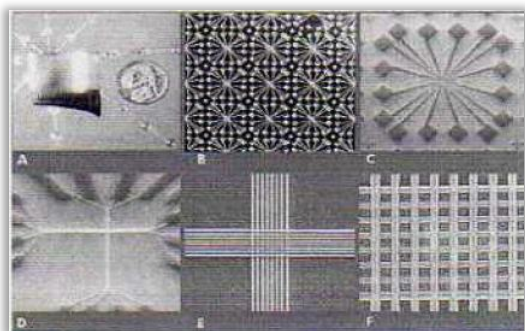


Рис. 5.4. Схема і електронні фотографії нанопам'яті НР

Описані наноструктури можуть бути використані напочатку свого використання як одноразові носії інформації. Проте перспективи технології високі, місткість яких при менших розмірах буде значно вищою за будь-які оптичні пристрої.

5.3. Елемент логічного заперечення «NOT»

Вченим підрозділу IBM Research вдалося отримати вуглецеву мономолекулярну структуру у вигляді нанотрубки, яка повністю реалізує елемент логічного заперечення «NOT», що перетворює двійкову одиницю у нуль, і навпаки. При цьому наголошується ще одна особливість створення елемента: вихідний сигнал у нього вище, ніж вхідний, приблизно у півтора рази.

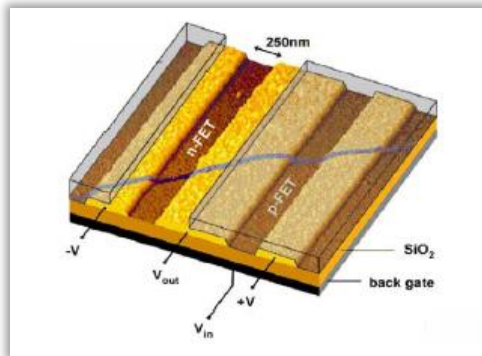


Рис. 5.5. Перший логічний елемент «NOT р-типу» з використанням нанотрубки і його транзисторна характеристика, що демонструє коефіцієнт підсилення більше 1

5.4. ІЧ-світлодіод із нанотрубки

Дослідникам із корпорації ІВМ вдалося створити найменший у світі світлодіод. Раніше вже повідомлялося про створення мономолекулярного транзистора на основі вуглецевої нанотрубки. Цей перспективний матеріал використовувався і при створенні інфрачервоного світлодіода. Випромінюване світло має довжину хвилі 1,5 мкм, що дуже важливо з погляду практичних застосувань, бо саме такі довжини хвиль найбільш поширені в оптичних системах зв'язку. При створенні світлодіода учені реалізували трьохконтактну конфігурацію польового транзистора, використовуючи підкладку SiO_2 в якості бази. Значну увагу нанотехнологи приділяють напряму мікроелектромеханіки MEMS (Micro-ElectroMechanical Systems) – мініатюрним промисловим системам, з'єднаним із чіпами. Але на зміну терміну MEMS, що недавно з'явився, вже поспішає новий – NEMS (наноелектромеханіка), і MEMS-виробники обіцяють на базі нанотехнологій випустити через рік-два розумні радіо датчики RFID із мікроантенами.

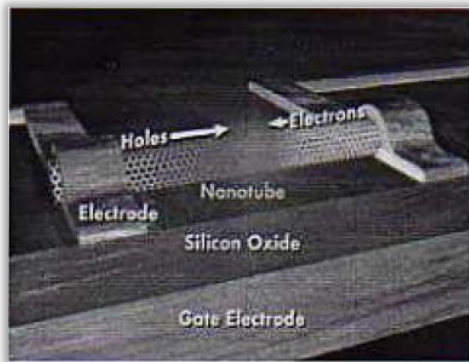


Рис. 5.6. Схема ПЧ світлодіода з нанотрубки

Військове наукове агентство DARPA на базі MEMS готує мікролітак завдовжки 15 см і масою 50 г, здатний триматися у повітрі 60 хв, підійматися на висоту 10 км і рухатися зі швидкістю 30 км/г. Він обладнаний відео- та інфрачервоними камерами і радаром, а його бортовий мікрокомп'ютер забезпечує самостійний рух по заданому маршруту. Очікується створення надшвидкодійних комп'ютерів не лише зі звичайною архітектурою, але і нейрокомп'ютерів, надшвидкодійних функціональних пристроїв із рекордною продуктивністю. В оптоелектроніці будуть синтезовані давно очікувані випромінювачі з перебудованим спектром і широкосмугові фотоприймачі з високими ККД.

5.5. Елемент живлення

Компанія – (NEC) спільно з Japan Science and Technology Corporation і Institute Research and Innovation повідомили про розробку елементів живлення для мобільних пристроїв, які забезпечують як мінімум десятиразовий приріст часу роботи порівняно з літєвими батареями. Особливість цих елементів у тому, що вони працюють на суміші водню і кисню і в якості електродів використовують саме вуглецеві нанотрубки. Платиновий каталізатор осідає на поверхні цих трубок у дуже дрібному вигляді (явище, за словами учених, поки що повністю не пояснено), а розмір частинок каталізатора якраз і є однією з

основних характеристик, що визначають ефективність батареї. Наночастинки різних матеріалів служать відмінним каталізатором. Так, додане в сиру нафту нанозолото значно підвищує якість процесу її очищення. А присадка до палива на основі вуглецевих трубок приводить до його більш повної утилізації, знижуючи до того ж рівень шкідливих викидів. В університеті Берклі запущений електричний однолопатовий ротор розміром 300 нм. Лопать прикріплена до валу, зробленого з вуглецевої трубки. Основними причинами, стримуючими широке впровадження нанотехнологій, залишається висока вартість нових розробок і їх впровадження, – наприклад, в області енергетики (паливні елементи, накопичувачі водню, сонячні батареї), сфери нових інформаційних технологій, мікро- і нано- електроніки, нових функціональних покриттів і матеріалів, нових систем енергозбереження і очищення, каталізаторів, сенсорів і в інші області .

5.6. Медицина

На зміну проекту «Геном людини» прийшов проект «Геном епітаксiального шару людини», що фіксує хімічні процеси, здатні запускати або зупиняти роботу різних людських генів. Таку роботу можна виконати тільки на базі сучасних нанодосягнень. За допомогою нанотехнологій вдалося розшифрувати генетичний код вірусу атипичної пневмонії. В університеті Лос-Анжелеса створений зонд, що складається з однієї молекули завдовжки 20 нм і здатний утворювати тимчасові зв'язки з окремими ділянками молекули ДНК. Структуру ДНК можна при цьому фіксувати у процесі томографічного сканування зразків розчинників, що містять такі молекулярні комплекси. Інститут аналітичного приладобудування РАН розробив ДНК-аналізатор «Нанофори 03-з», який визначає послідовності молекул і виконує фрагментний аналіз ДНК із роздільною здатністю в один нуклеотид. Компанія Putgers працює над наномотором (проект Viral Protein Nano Motor) для пристрою, що переміщається по кровоносній системі людини і поновлює пошкоджену клітинну структуру. Сьогодні всі найбільші фармацевтичні компанії займаються створенням систем клітинної доставки ліків, що являють собою перенесення нанороботами

цілющих молекул прямо до шкідливих бактерій. Кардинальні зміни відбудуться у зв'язку з реалізацією можливостей генної інженерії, створенням ефективних молекулярних діагностичних пристроїв і відповідних біосинтезаторів. Радикально перетвориться хімічна індустрія, підприємства якої перетворяться з гігантів у практично персональні синтезатори.

5.7. Промисловість

Відмінність властивостей малих частинок від властивостей масивного матеріалу відома вже достатньо давно і використовується в різних областях техніки. Прикладами можуть служити широко вживані аерозолі, фарбувальні речовини, отримання кольорового і теплозберігаючого скла. Наночастинки і наночастиці, що широко застосовуються у виробництві сучасних мікроелектронних пристроїв, є достатньо добре вивченими неоднорідними наноструктурами – надрешітками, в яких чергуються тверді надтонкі шари (товщиною 1-50 нм) двох різних речовин. Використання ефекту розмірного квантування в таких наноструктурах дозволяє створювати електронні пристрої з підвищеною швидкістю та інформаційною ємністю. Як окремий розділ фізичної хімії відомий гетерогенний каталіз хімічних реакцій, що використовує катализатори з тонкодисперсних порошків.

Широко застосовуються наноматеріали і наночастиці при роботі в умовах підвищених температур, тертя і зносу (деталі, інструменті ін.). Надпластичність керамічних наноматеріалів дозволяє отримувати з них вироби складної конфігурації з високою точністю розмірів, які застосовуються в аерокосмічній техніці. Нанокераміка на основі гідроксиапатита, завдяки своїй біосумісності і високій міцності, використовується в ортопедії для виготовлення штучних суглобів і в стоматології. Нанокристалічні феромагнітні сплави знаходять застосування як трансформаторні магніто'ягкі матеріали з дуже низькою коерцитивною силою і високою магнітною проникністю.

Метод охолодження, що розробляється фірмою Cool Chips, знаходиться на абсолютно іншому, більш глибокому фізичному рівні, ніж класичні методи, які використовують термоелектронний

ефект. Хоча роботи, що покладені в його основу, широко відомі завдяки Томасу Едісону ще з 1883 року, їх розробка відносно охолодження розпочата лише зовсім недавно. Відправною точкою у дослідженнях стали роботи Едісона щодо термоіонного ефекту, який полягає у виникненні електричного струму в зазорі між двома електродами внаслідок відриву вільних електронів розігрітого катода. Таким чином, термоіонний охолоджувач – це термоіонний перетворювач, в якому під дією напруги відбувається відведення електронів із великою енергією від охолоджуваної поверхні.

Перспективність дослідження в цій області була оцінена ще у 50-60-х роках, проте дослідження припинилися у 70-х роках. Як виявилось прийнятну роботу виходу – порядку 1 eV – мають лужні і лужноземельні метали, тоді як у більшості інших цей показник у 4-5 разів вище, тобто вимагає розігрівання до температур порядку 2000 0C. Мало того, щоб позбутися шкідливого впливу електронної хмари, яка утворюється у просторі між електродами, останні необхідно розмістити на відстані 1-10 мкм, що пов'язано зі значними труднощами. Інженери Cool Chips дали технології нове життя шляхом залучення квантово-механічних ефектів. Як відомо, для подолання потенціального бар'єру, існування якого пов'язано з виходом із металу і наявністю між катодом і анодом просторового заряду, електронам необхідно мати велику енергію. Щоб уникнути подібних неймовірних витрат енергії, фахівцями Cool Chips пропонується використовувати тунельний ефект. Тунельний ефект є явищем специфічно квантовим, не має аналогів у макросвіті. Вірогідність проходження частинки через потенціальний бар'єр дуже швидко зменшується із зростанням ширини цього бар'єру. У зв'язку з цим основною задачею при підході Cool Chips стає зближення електродів на дуже малу відстань – 1-10 нм. Якщо розв'язати цю проблему, то матеріали з малою роботою виходу не будуть потрібні, а проблема електронної хмари відпаде автоматично. Крім того, такий підхід дозволяє електродам (охолоджувачу) мати негативну температуру. Проблема створення ідеально гладких поверхонь достатньо серйозна, адже навіть найгладші поверхні на сьогодні мають шорсткість порядку 0,5 мкм на сантиметр довжини. Інженери Cool

Chips припускають розв'язати дану проблему шляхом упровадження косокутних поверхонь, для проектування електродів із відповідним один одному рельєфом. Роль першого електроду буде відігравати кремнієва пластина, а роль іншого – та ж пластина з мідним напиленням із застосуванням свинцевого прошарку, який потім видаляється за допомогою рідкого азоту. Що стосується готових продуктів на основі термоіонного ефекту, то вони будуть невеликими фішками, розкладеними у масив необхідного розміру. Очікувана ефективність розробки Cool Chips, включаючи всі втрати (навіть відтік тепла через провідники) складе порядку 70-80%, при теоретичній інтенсивності тепловідводу порядку 5 кВт/см². Якщо порівнювати нову технологію з приведеними вище методами охолодження, то ККД компресорних систем рівний 40-50%, термоелектричних – 8%, у кращому разі при великому науковому прориві – приблизно 20-30%.

Концерн BMW розробляє на базі нанопорошків автомобільні поверхні, що самоочищаються, а в Audi такі порошки застосовують для створення міцних дзеркал і відбивачів, стійких до подряпин. Процесори Intel і AMD поліруються нанопорошком, що дозволяє уникнути забруднення поверхні мікроскопічними порошокками. Активно використовуються порошки при виготовленні DVD-дисків.

У Каліфорнійському університеті створена легка піна, що містить наночастинки скла, що перетворюється після затвердіння у високоміцний матеріал. Інша знахідка цих учених – матеріал, поверхня якого є безліччю голок завдовжки декілька нанометрів, – застосовуватиметься для покриття корпусів підводних човнів. Він дозволить понизити рівень тертя корпусу об воду і зробить субмарини безшумними. А ще одне досягнення Каліфорнії, джерело когерентного випромінювання на базі одного атома цезію, спростить управління майбутніми квантовими комп'ютерами.

У Принстонському університеті розроблений електропровідник, який можна розтягувати у два рази. Він є провідним шаром із золота завтовшки 25 нм. Тепер з'являється можливість створювати переносні надувні комп'ютерні мережі і шкіру для роботів, здатну передавати «відчуття» і спрощувати управління периферійними системами. Поки що

найприбутковішим товаром на ринку наноматеріалів залишаються вуглецеві трубки. Компанія Carbon Nanotechnologies продає їх за ціною 500 дол. за 1 г, а в день вона виготовляє близько 1 кг трубок. Невеликі об'єми виробництва пояснюються не тільки обмеженими потужностями. Фірми, які випускають товари масового попиту, не поспішають використовувати нанотрубки перш за все тому, що їх поки не можна закупляти у великих кількостях.

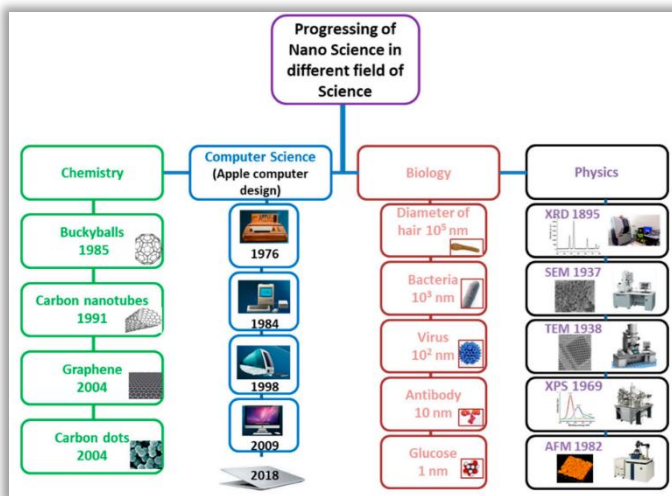


Рис. 5.7. Прогрес нанонауки та нанотехнологій у різних галузях науки

5.8. Можливі перспективи

На цей можливо передбачити деякі перспективи використання наноматеріалів. В окремих областях вони виглядатимуть наступним чином:

Промисловість. Заміна традиційних методів виробництва збіркою молекулярними роботами предметів споживання безпосередньо з атомів і молекул, навіть до персональних синтезаторів і копіюючих пристроїв, що дозволять виготовити будь-який предмет.

Медицина. Створення молекулярних роботів-лікарів, які «жили» б усередині людського організму, усуваючи або запобігаючи всі виникаючі пошкодження, включаючи генетичні.

Кібернетика. Відбудеться перехід від нині існуючих планарних структур до об'ємних мікросхем, розміри активних елементів будуть зменшуватися до розмірів молекул. Робочі частоти комп'ютерів досягнуть терагерцових величин. Набудуть поширення схемні рішення на нейроноподібних елементах. З'явиться швидкодіюча довготривала пам'ять на білкових молекулах, місткість якої вимірюватиметься терабайтами. Стане можливим «переселення» людського інтелекту в комп'ютер.

Сільське господарство. Заміна «природних» виробників їжі (рослин і тварин) аналогічними функціонально комплексами з молекулярних роботів. Вони відтворюватимуть ті ж хімічні процеси, що відбуваються у живому організмі, проте більш коротшим і ефективнішим шляхом. Наприклад, із ланцюжка «грунт – вуглекислий газ – фотосинтез – трава – корова – молоко» будуть видалені всі зайві ланки. Залишиться «грунт – вуглекислий газ – молоко (сир, масло, м'ясо і т. д.)». Таке «сільське господарство» не буде залежати від погодних умов і не потребуватиме важкої фізичної праці. А його продуктивності вистачить, щоб вирішити продовольчу проблему раз і назавжди.

Біологія. Стане можливим впровадження нанoeлементів у живий організм на рівні атомів. Наслідки можуть бути самими різними – від «відновлення» вимерлих видів до створення нових типів живих істот, біороботів.

Екологія. Повне усунення шкідливого впливу діяльності людини на навколишнє середовище. По-перше, за рахунок насичення екосфери молекулярними роботами-санітарами, що перетворюють відходи діяльності людини в початкову сировину, а по-друге, за рахунок переходу промисловості та сільського господарства на безвідходні нанотехнологічні методи.

Геронтологія. Досягнення особистого безсмертя людей за рахунок впровадження в організм молекулярних роботів, що запобігають старінню клітин, а також за рахунок перебудови і зміцнення тканин людського організму. Оживлення і лікування тих безнадійно хворих людей, які були заморожені у свій час методами кріоніки.

Освоєння космосу. Мабуть, освоєнню космосу «звичайним» порядком передуватиме освоєння його нанороботами. Величезна

армія роботів-молекул буде випущена у навколоземний космічний простір і підготує його для заселення людиною – зробить придатними для проживання Місяць, астероїди, найближчі планети, спорудить із «підручних матеріалів» (метеоритів, комет) космічні станції. Це буде набагато дешевше і безпечніше тих методів, що існують нині.

Розумне місце існування. За рахунок впровадження логічних наноелементів у всі атрибути навколишнього середовища воно стане «розумною» і виключно комфортною для людини.

Навчально-методичне видання

Смітюх Олександр Вікторович
Марчук Олег Васильович

Нанохімія

**Короткий конспект лекцій
для здобувачів освіти другого кваліфікаційного рівня
“Магістр” спеціальності 102 Хімія**

Друкується в авторській редакції

Верстка О.В. Смітюх

Підписано до друку 27.09.2024. Формат 60x84 1/16

Ум. друк. арк. 2,00. Зам. № xxx. Тираж 50

Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний

Друк ПП Іванюк В. П. 43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 63

Свідоцтво Держкомінформу

ВЛН № 31 від 04.02.2004 р.