Основные принципы формирования наносистем и наноматериалов

НОЦ МГУ по нанотехнологиям

www.fnm.msu.ru

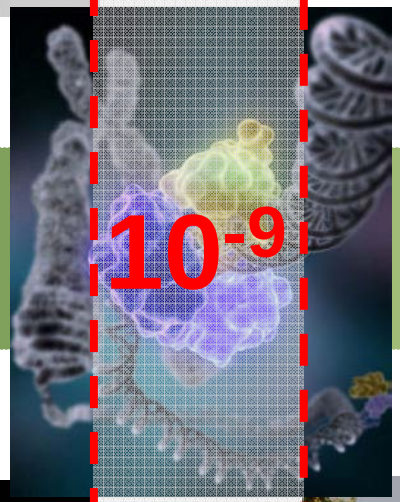
www.nanometer.ru

Подготовлено Е.А.Гудилиным

«Пятое измерение»

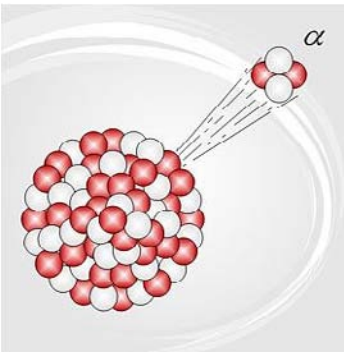
?

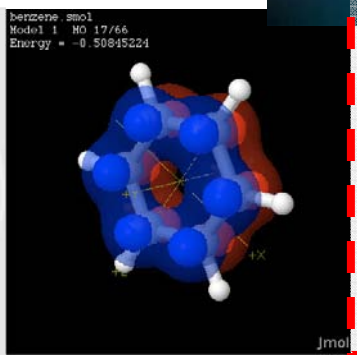
1 Ангстрем
10^{-10}м



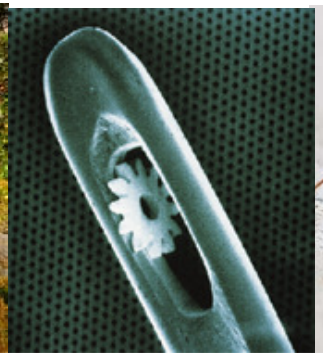
1мкм
10^{-6}м

1 мм
10^{-3}м

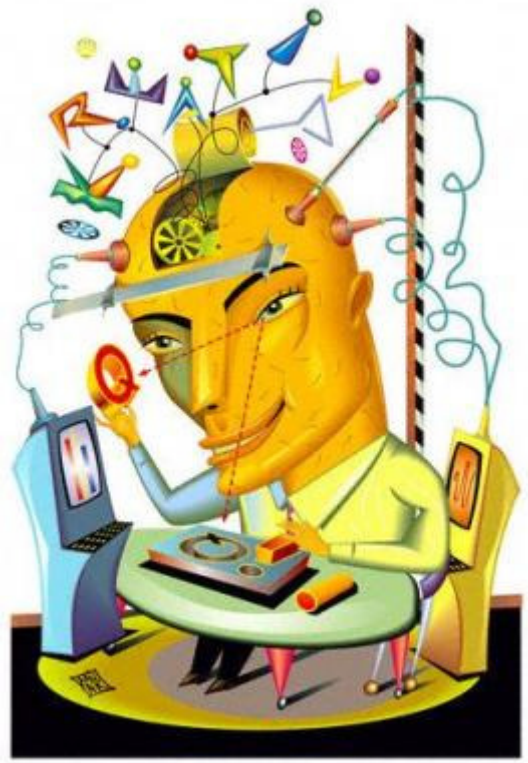




?

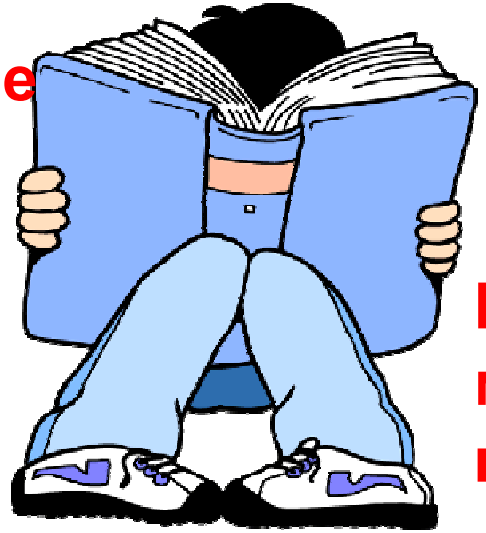


Три подхода к «нано»



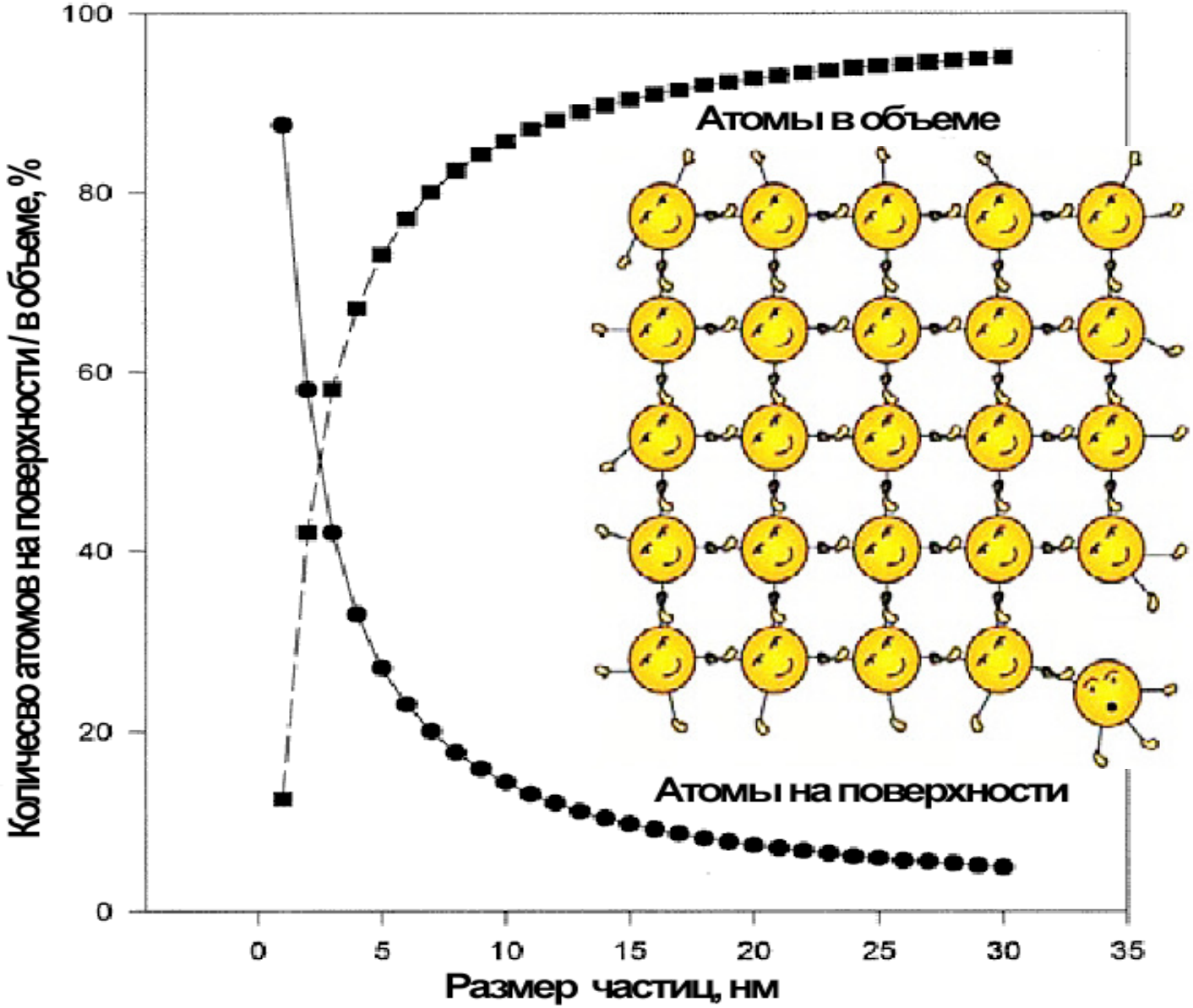
Химик: слабые взаимодействия
и «оборванные» связи на поверхно

Физик: квантование
- туннелирование

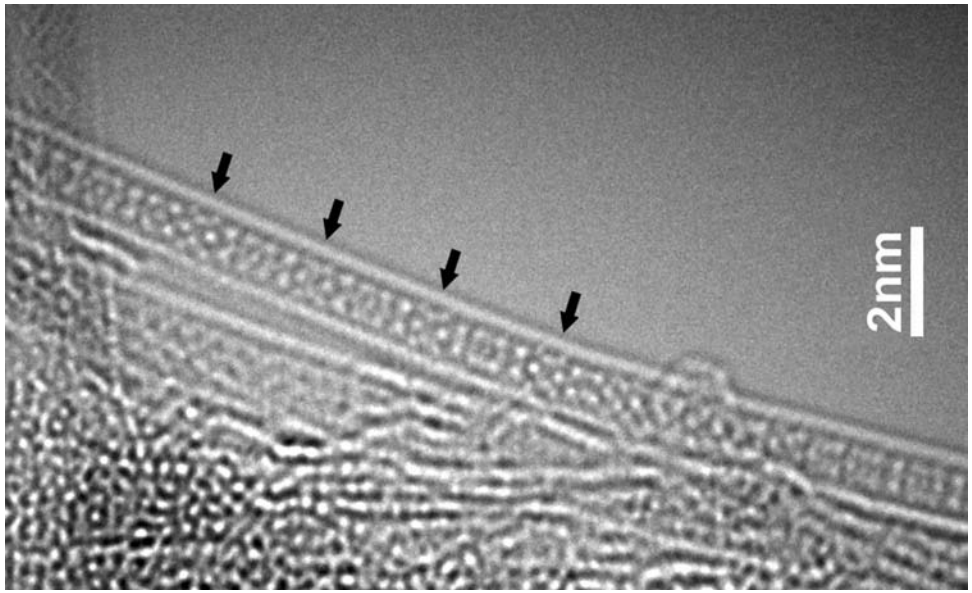


Биолог: молекулярны
машины в каждом из
нас уже давно работак

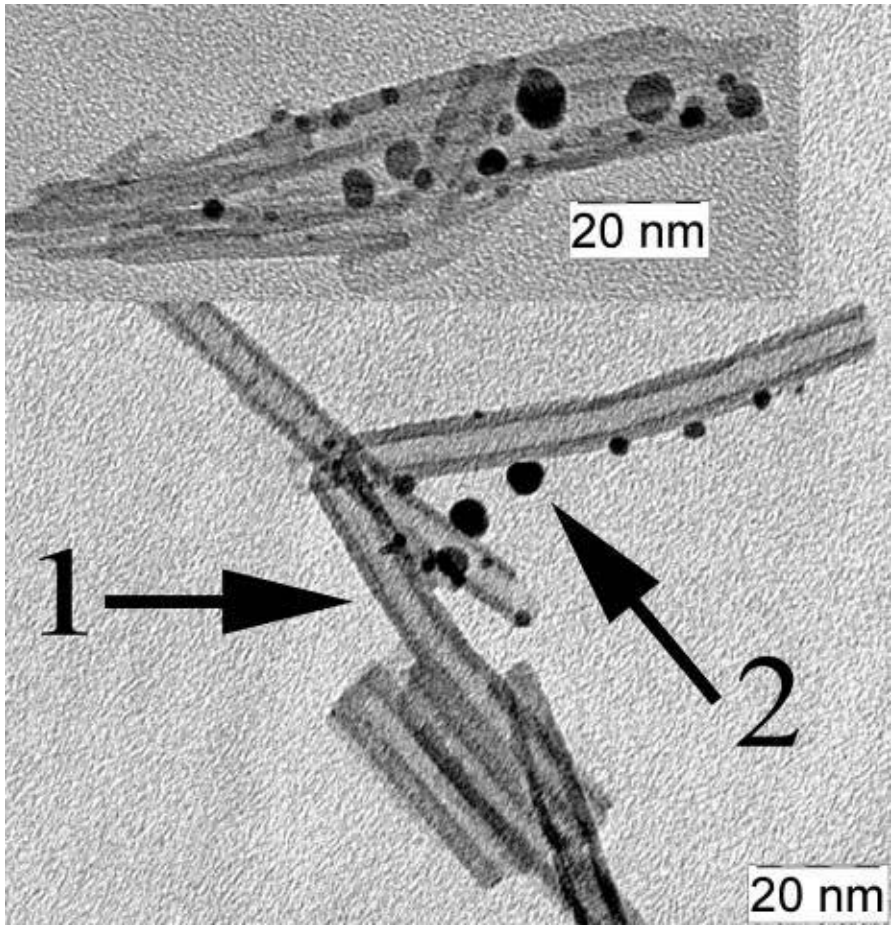
Вклад поверхности



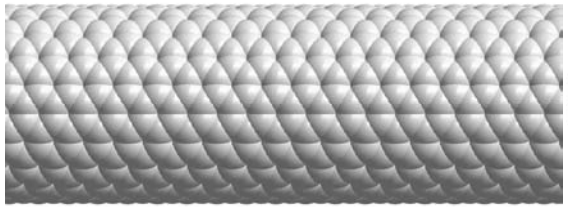
Нанотрубки

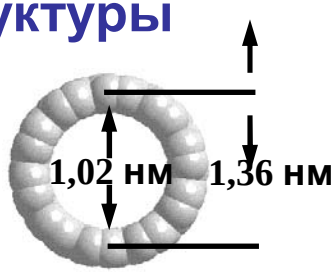


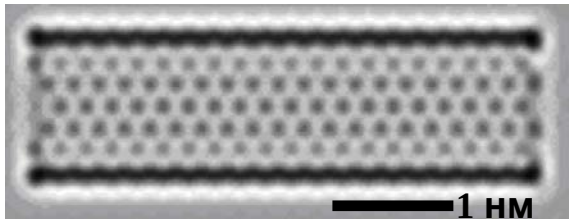
ПЭМ высокого разрешения



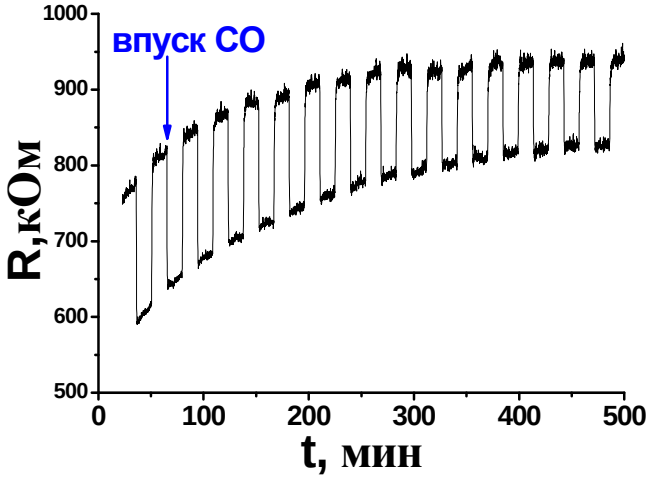
Моделирование структуры

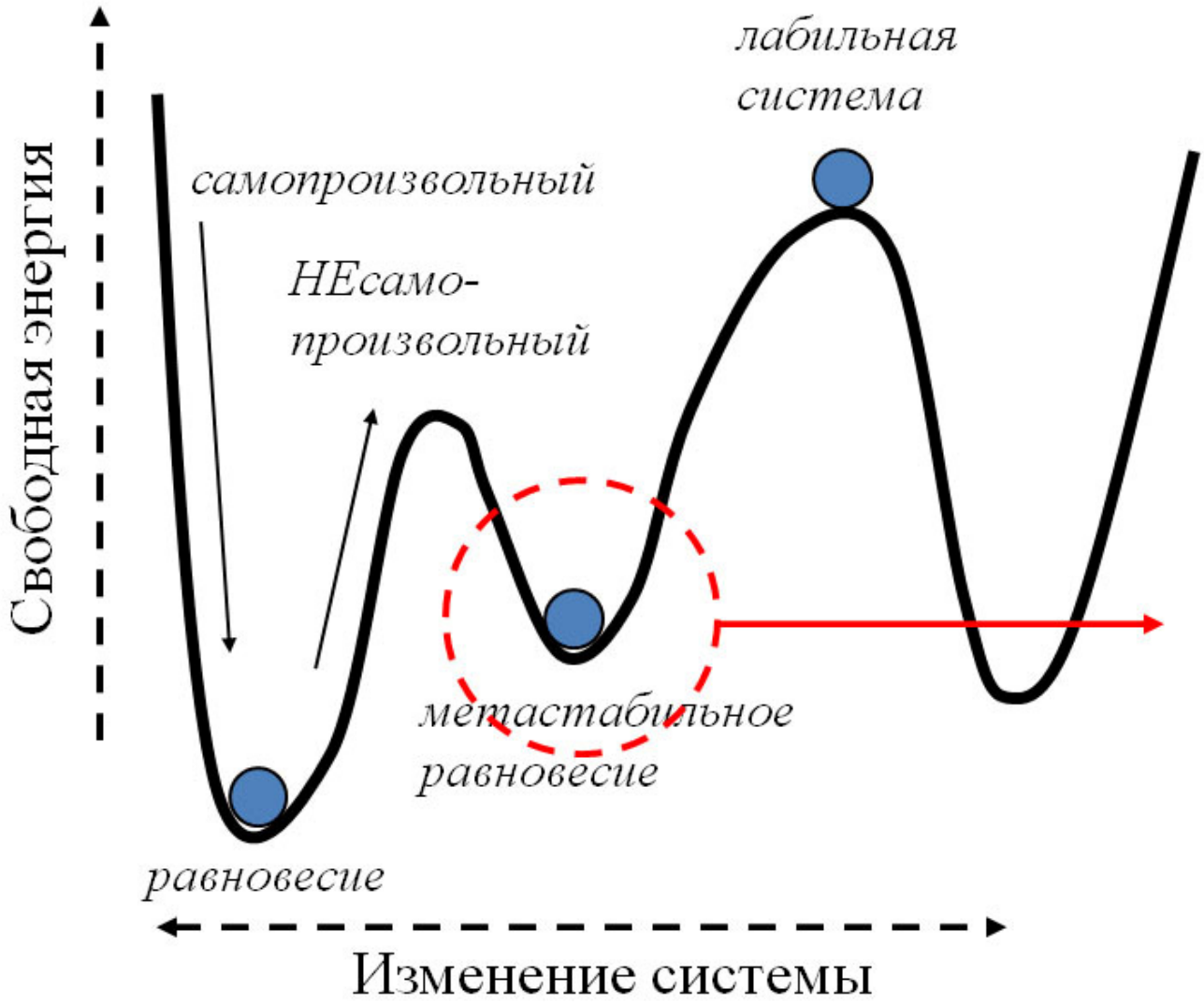






фокус −43,5 нм

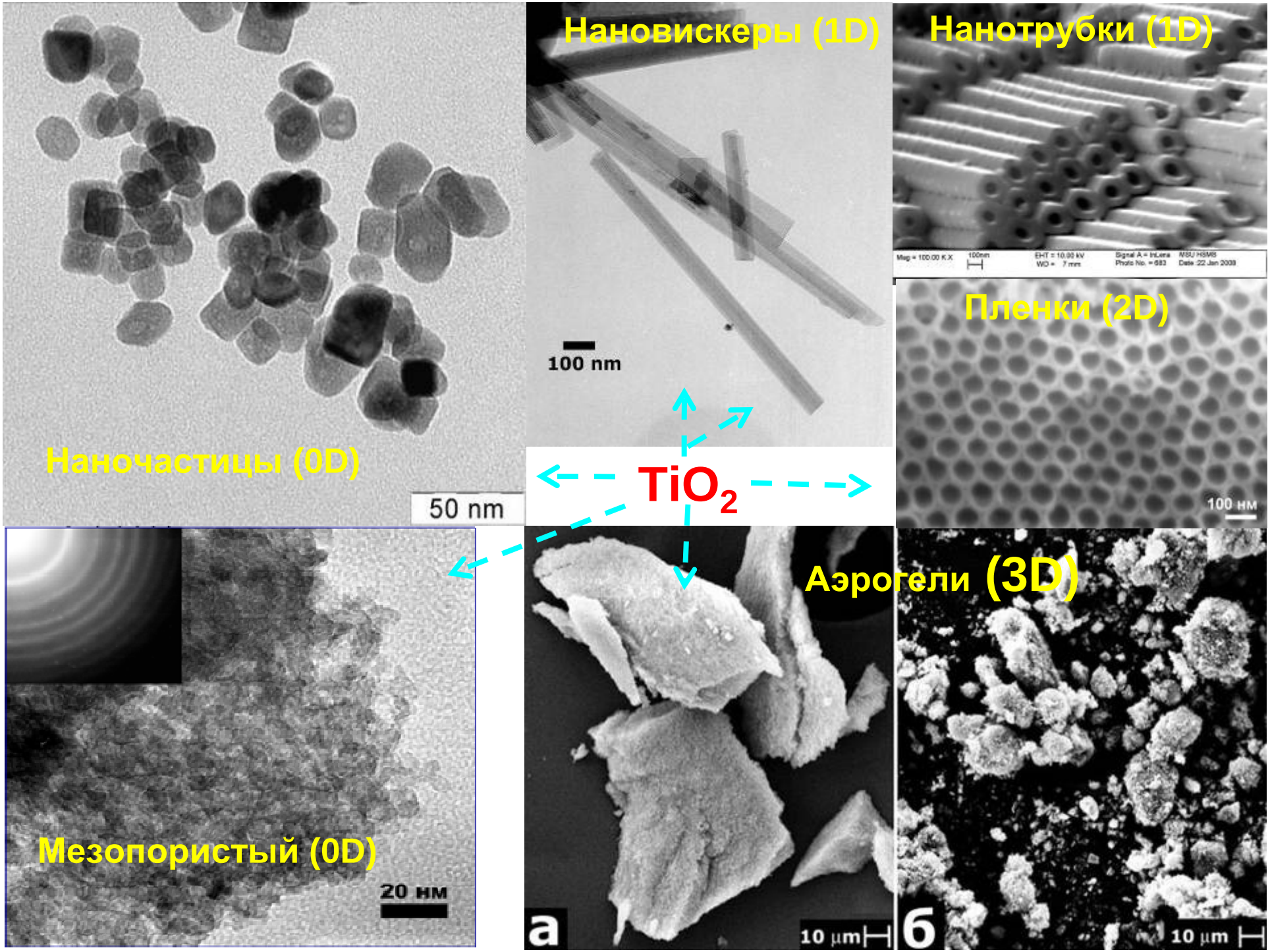




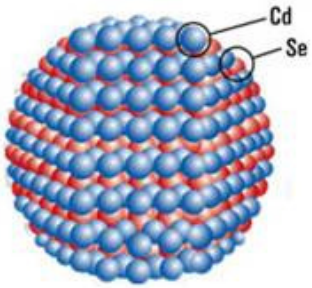
- Фактор времени
- Зависимость от пути перехода
- Дефекты, «состав-структура-свойства»

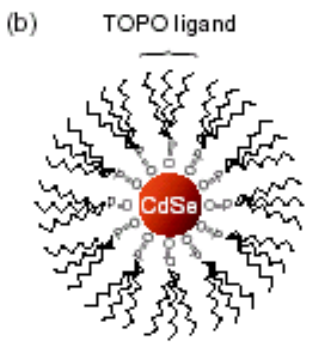
↓

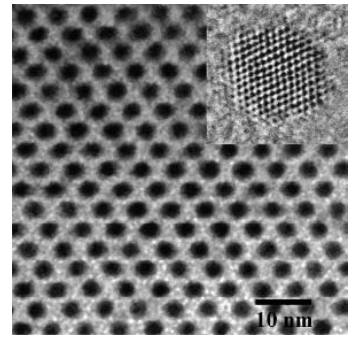
Разные формы материалов

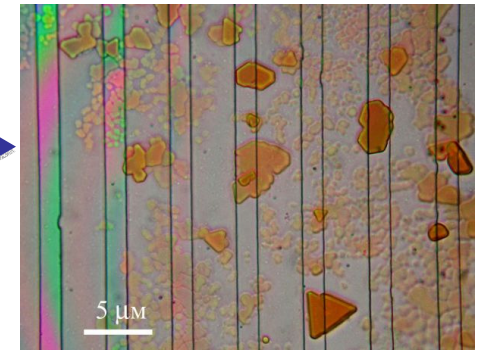

Наночастицы (0D)
50 nm
Нановискеры (1D)
100 nm
Нанотрубки (1D)
Пленки (2D)
100 нм
TiO_2
Мезопористый (0D)
20 нм
Аэрогели (3D)
a
10 μm
б
10 μm

Иерархия структур и наноматериалы

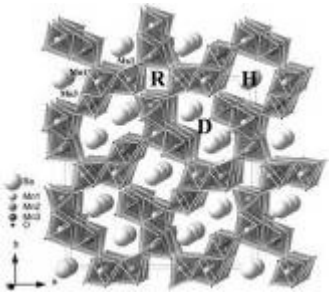


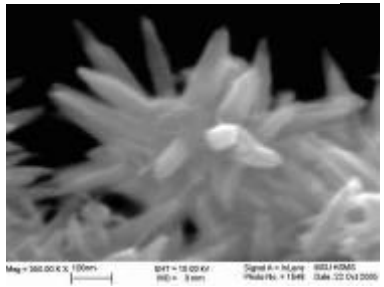


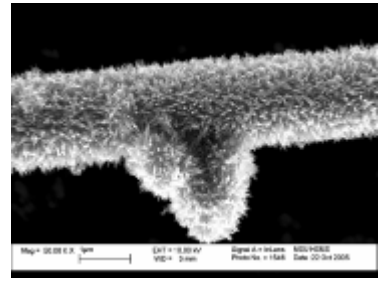


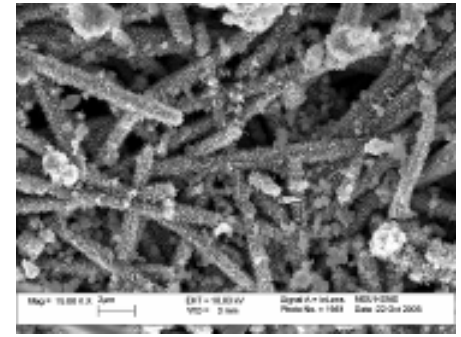


Квантовые точки

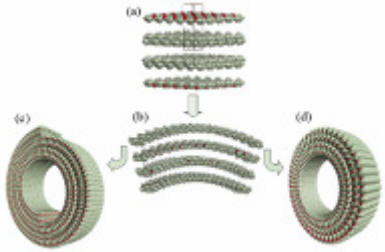


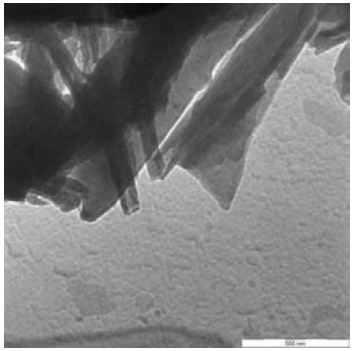


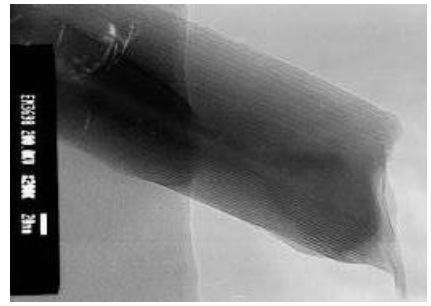


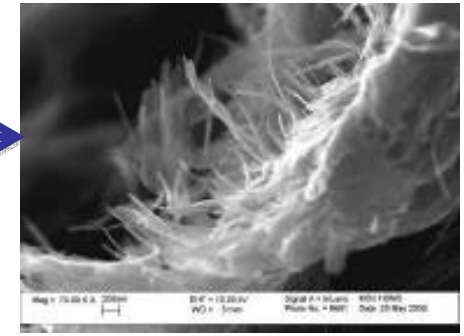


Каркасные манганиты





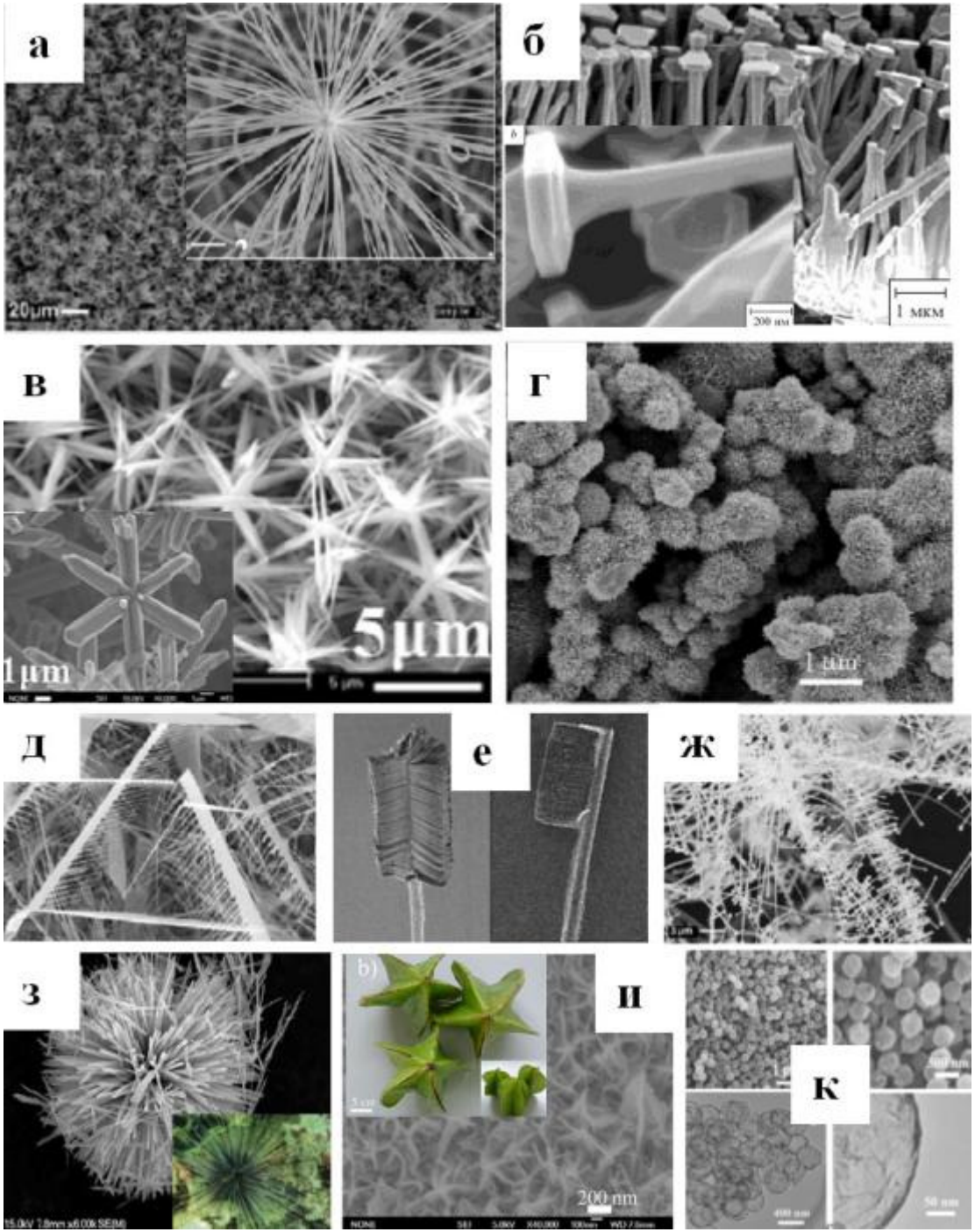




Нанотрубки VO_x

Атомы, молекулы **БЛОКИ** **НАНОСТРУКТУРА** **АССОЦИАТЫ**

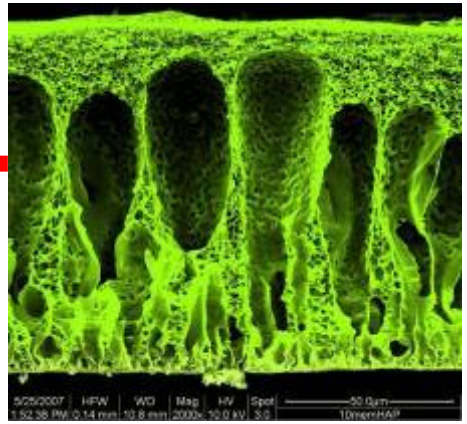
«Наноуровень» структуры (1 - 100 нм) **существует всегда, и если он предопределяет свойства материала, то говорят о <u>наноматериале</u>.**



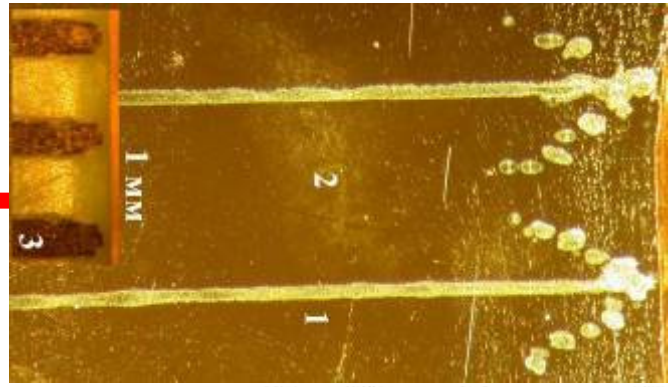
<u>Наноматериалы</u> (НМ) – материалы, функциональные свойства которых определяются <u>нано</u>уровнем их структуры (1 - 100 нм).

Наноструктурирование – проявление фундаментальной особенности наноматериалов – наличие развитой поверхности с особыми свойствами…

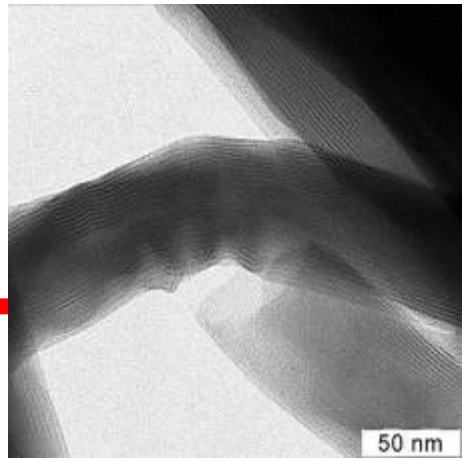
- **Объемные (3D) наноструктурированные материалыЖ:** металлы и сплавы с ультрамикрозернистой структурой, нанокерамика

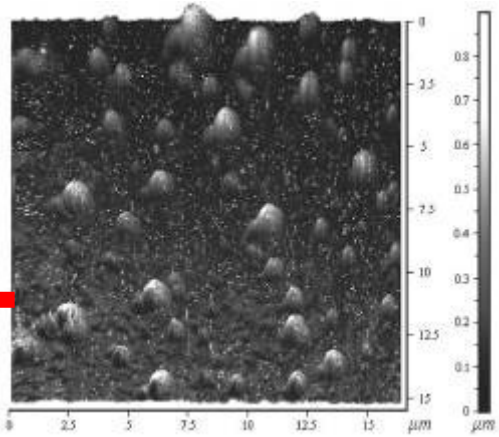


- **Наноструктурированные планарные материалы 2D:** пленки и покрытия, нанопечатная литография, самособирающиеся монослои

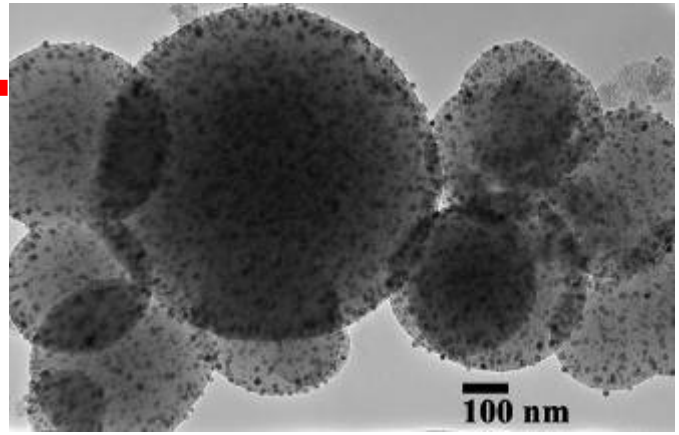


- **Наноструктурированные (1D) материалы:** нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки

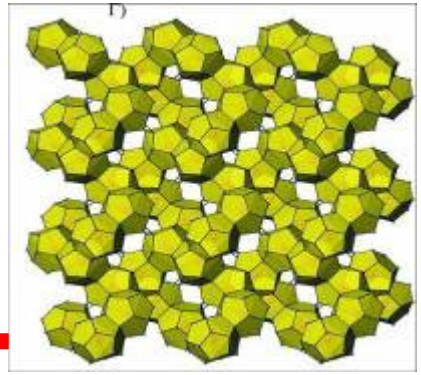




- **Нанодисперсные (0D) материалы:** нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки



- **Нанокомпозиты:** наноструктурированные матрицы, наночастицы в керамической, металлической или полимерной матрице



- **Супрамолекулярные**

«Сверху» или «снизу»?..

Процесс формирования наноструктур по принципу «сверху-вниз» предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения изделий с нанометровыми параметрами…

Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру…

(группа ОНЭКСИМ)

Помол и диспергирование

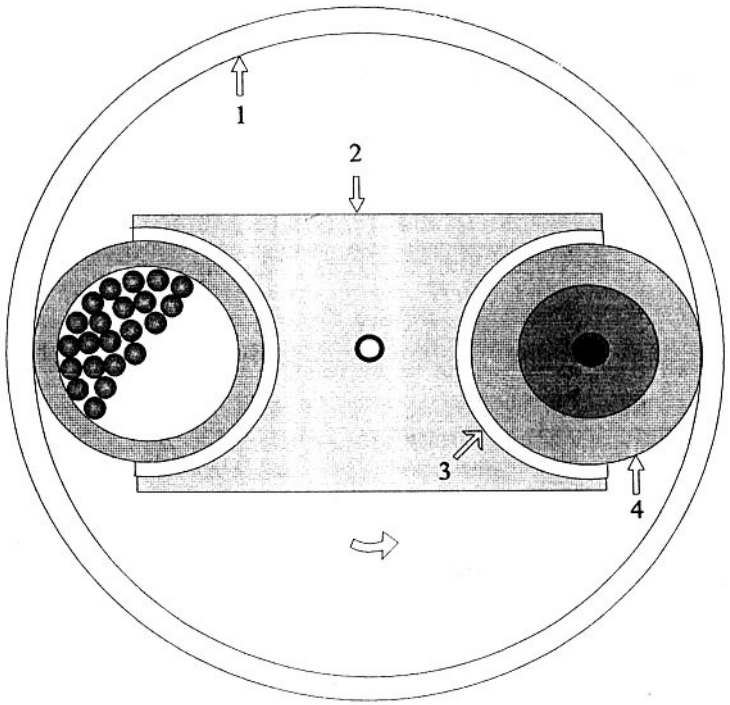
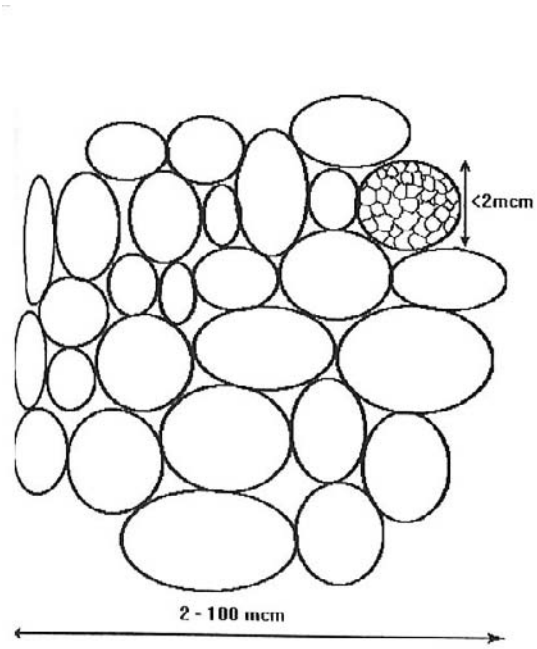
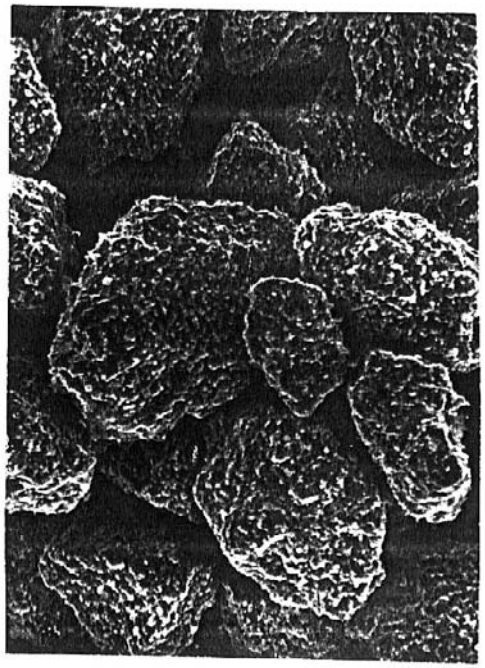


Схема мельницы планетарного типа





Структура аггрегатов субмикронных частиц после помола: деаггрегация + активация = аггрегация

Перемешивание + истирающие / сдвиговые + ударные + (термические) + (электрические) воздействия + ...
(загрязнения материалом барабана)

РЕАГЕНТЫ – Раствор – Обработка - Продукты

Основные методы «мокрой и мягкой»химии:

-соосаждение

-золь-гель метод

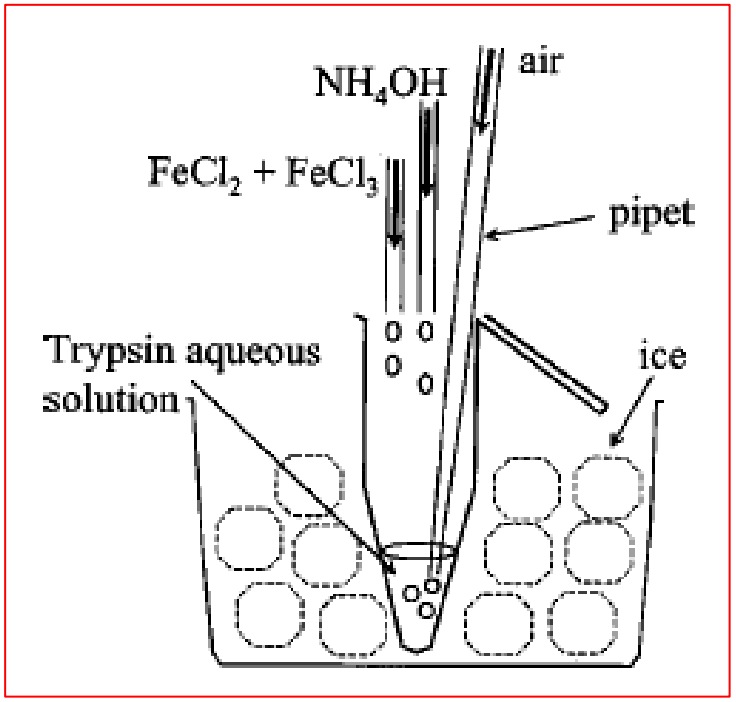
-пиролиз аэрозолей

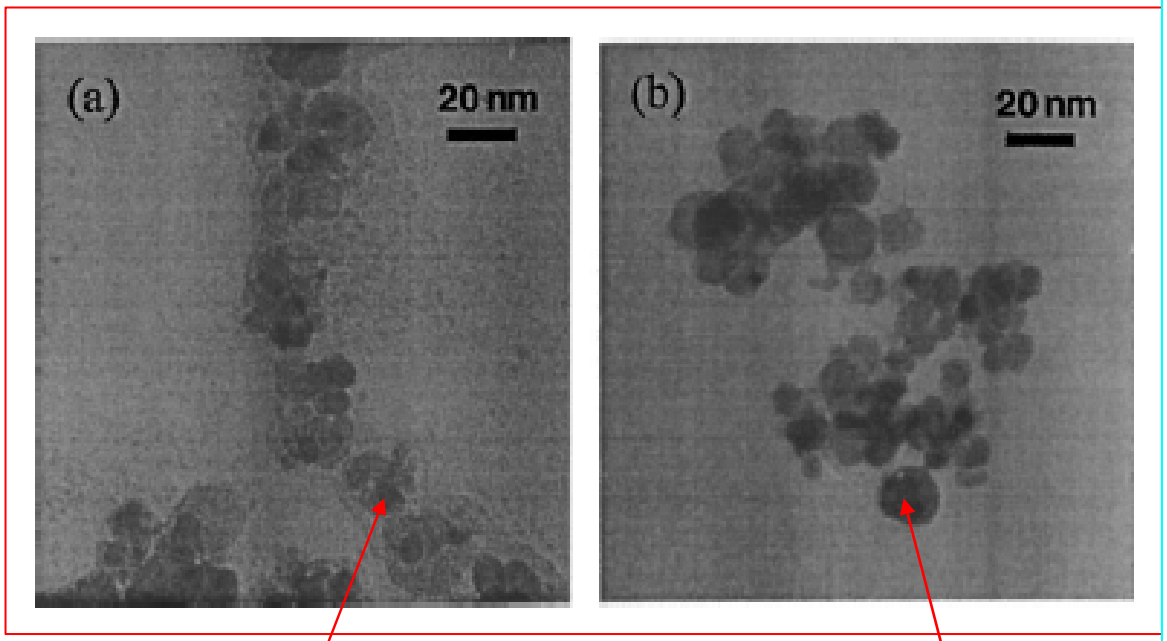
-сольвотермальная обработка

-криохимическая технология

Простейший метод получения магнитных наночастиц

$$2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

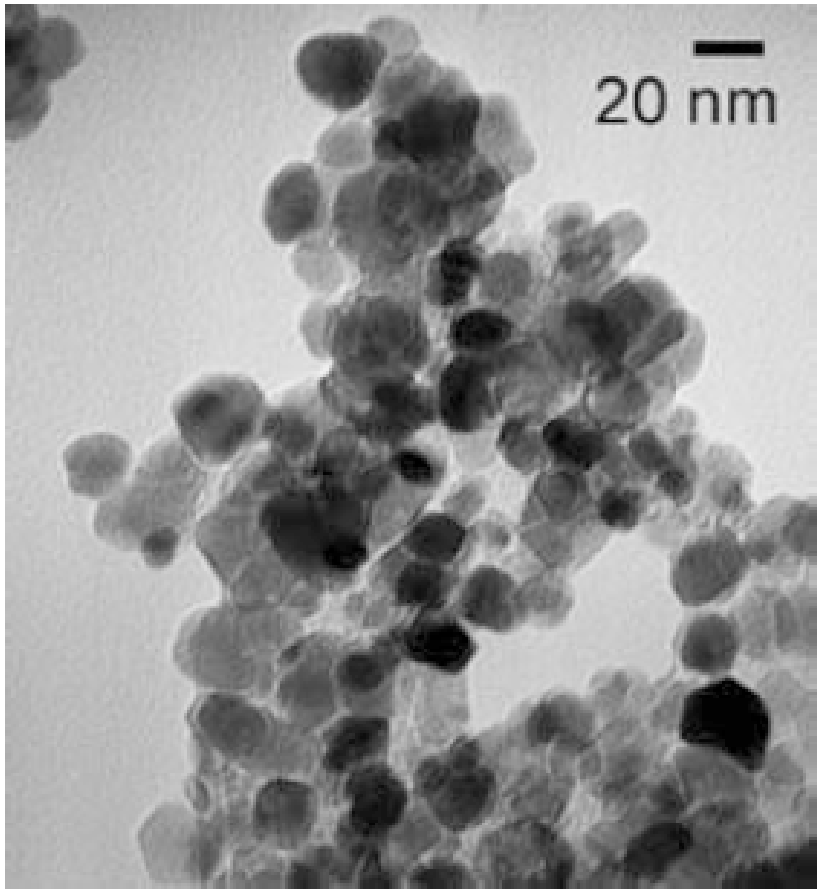


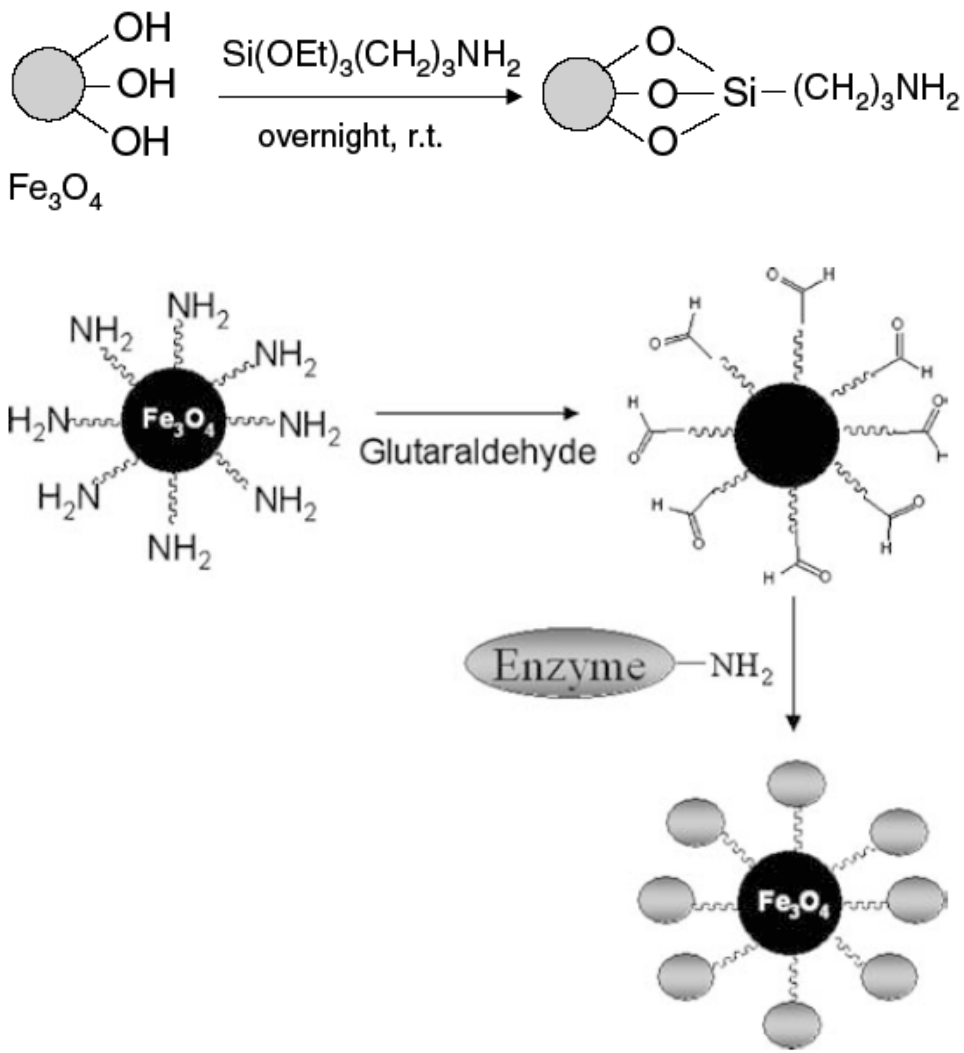


без добавления трипсина

с добавлением трипсин

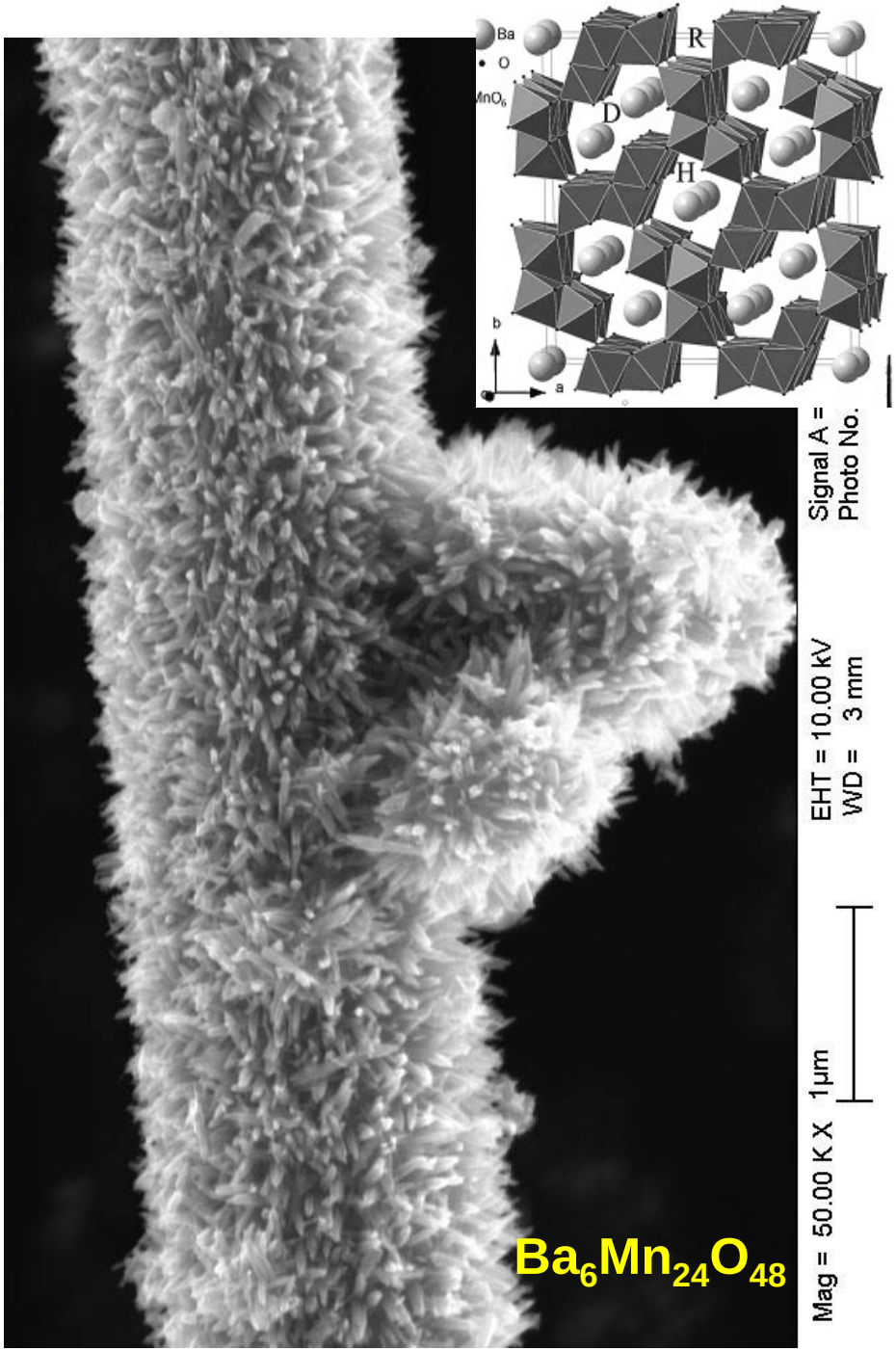
Модификация поверхности



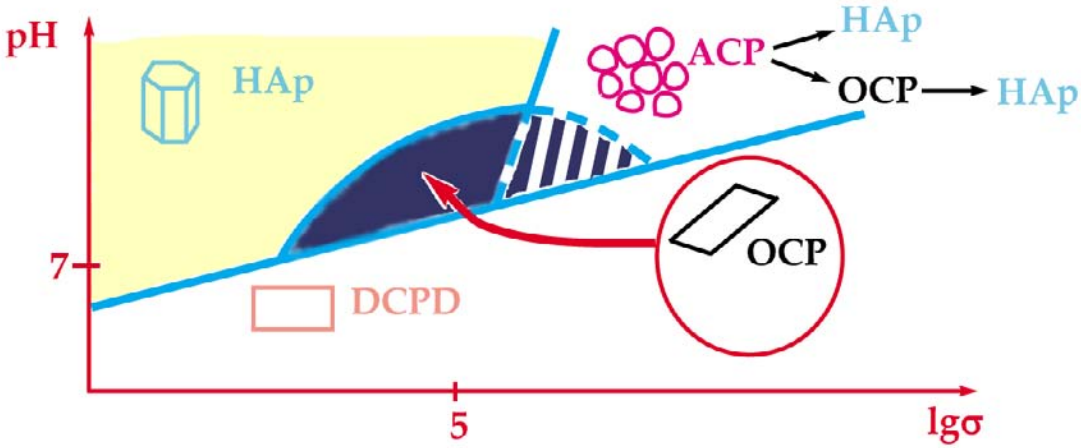


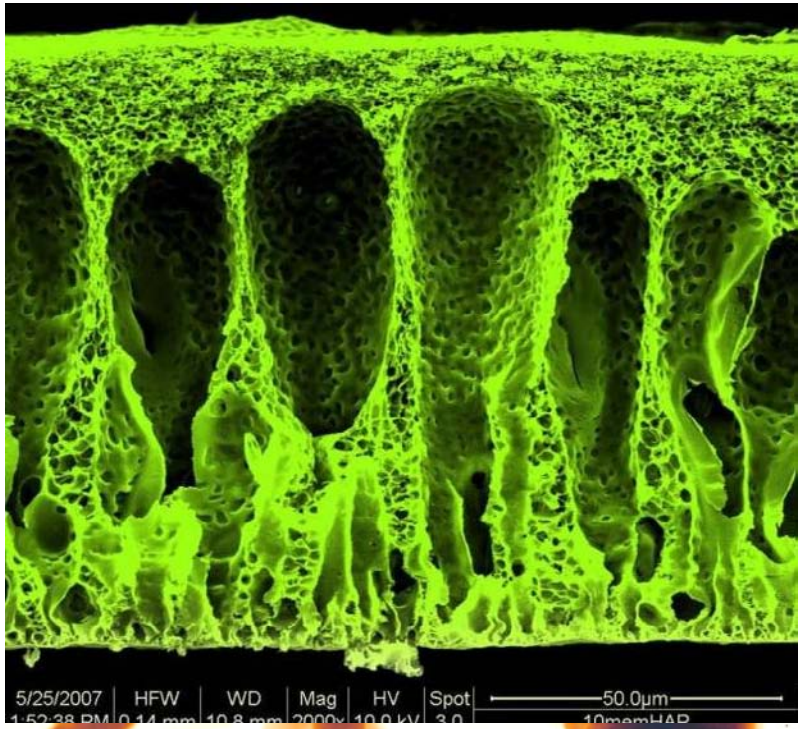
Ферменты + Связка + наночастица = Сенсор / Транспорт

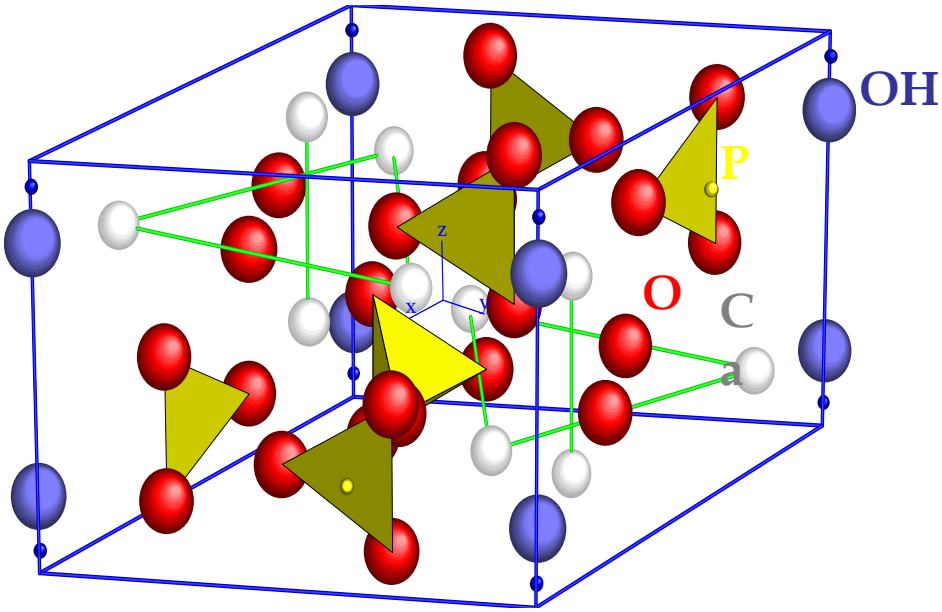
~330K
HNO3
+KMnO4
Вискеры
MnSO4
МАГНИТНАЯ МЕШАЛКА
С НАГРЕВАТЕЛЕМ

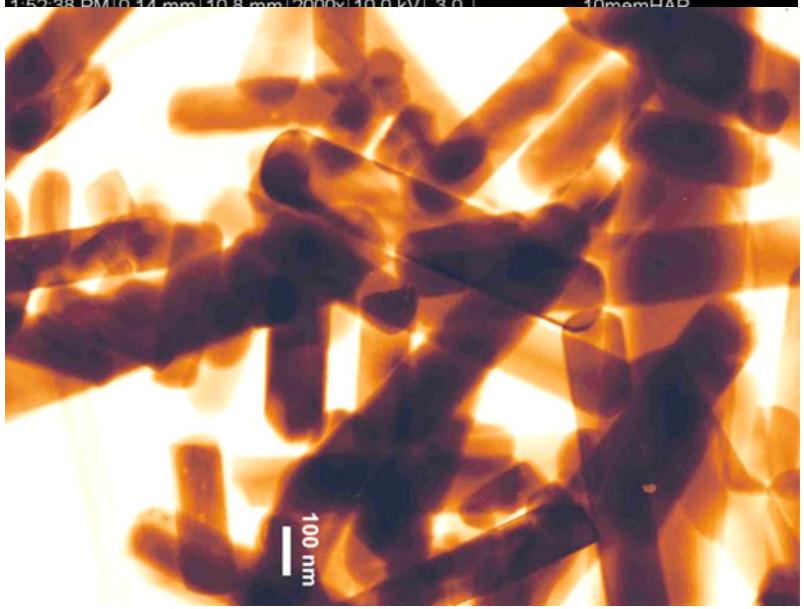

Ba
O
MnO6
R
D
H
b
a
Signal A =
Photo No.
EHT = 10.00 kV
WD = 3 mm
Mag = 50.00 K X
1µm
Ba6Mn24O48

Наномедицина

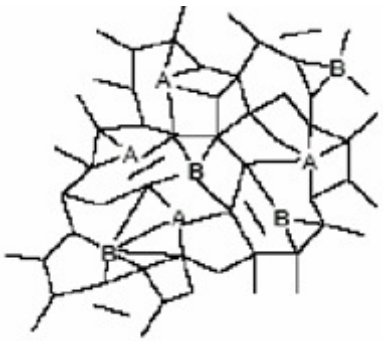


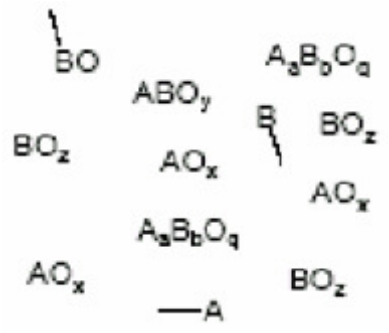






Золь-гель метод





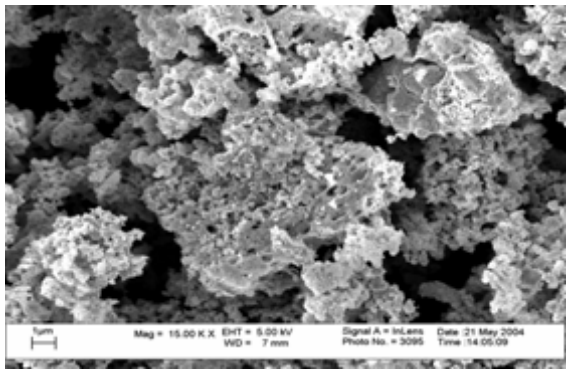
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

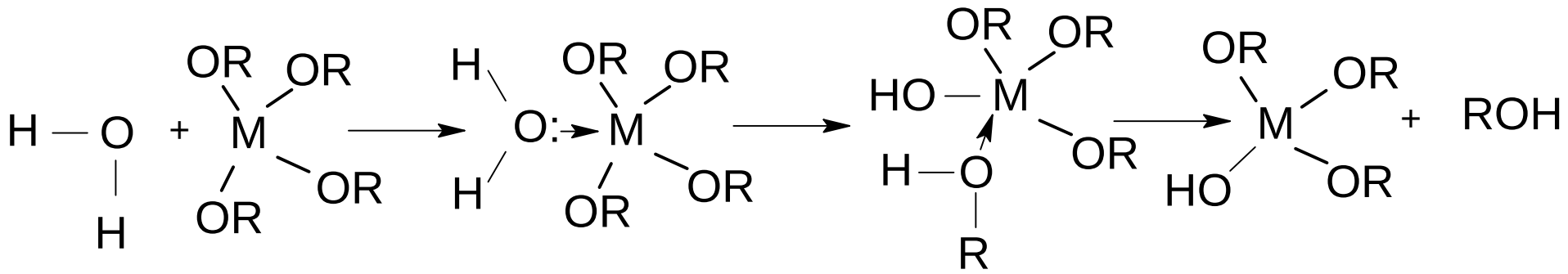
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

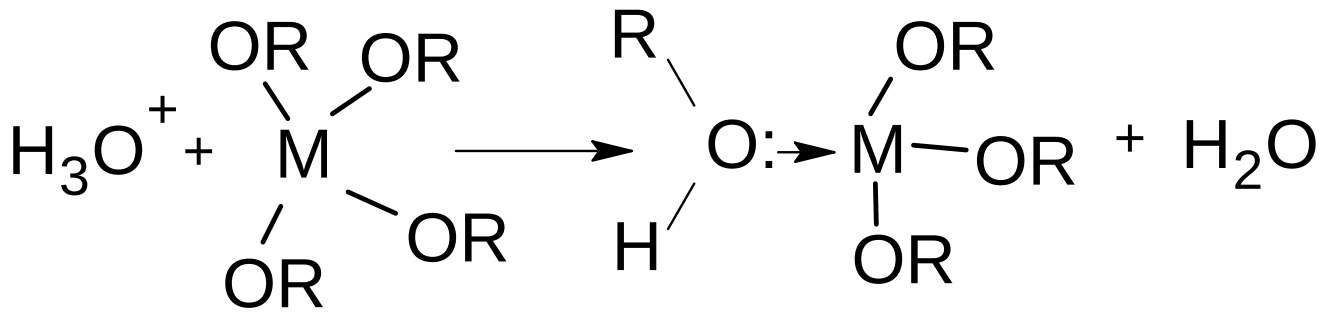
Термическое разложение

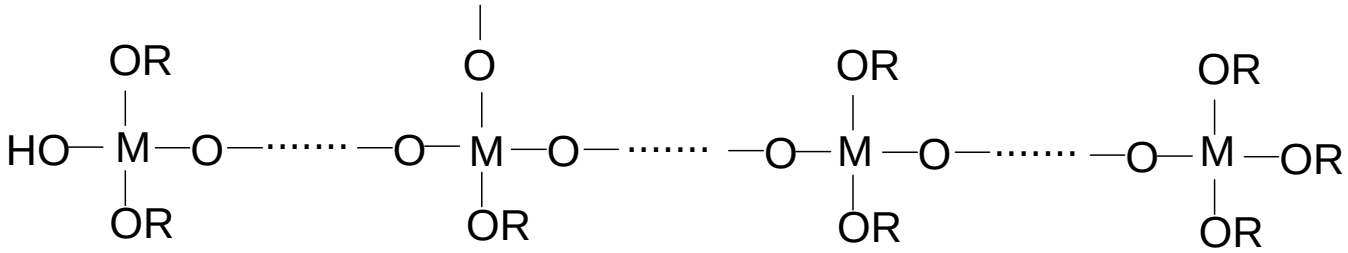
Получение материалов



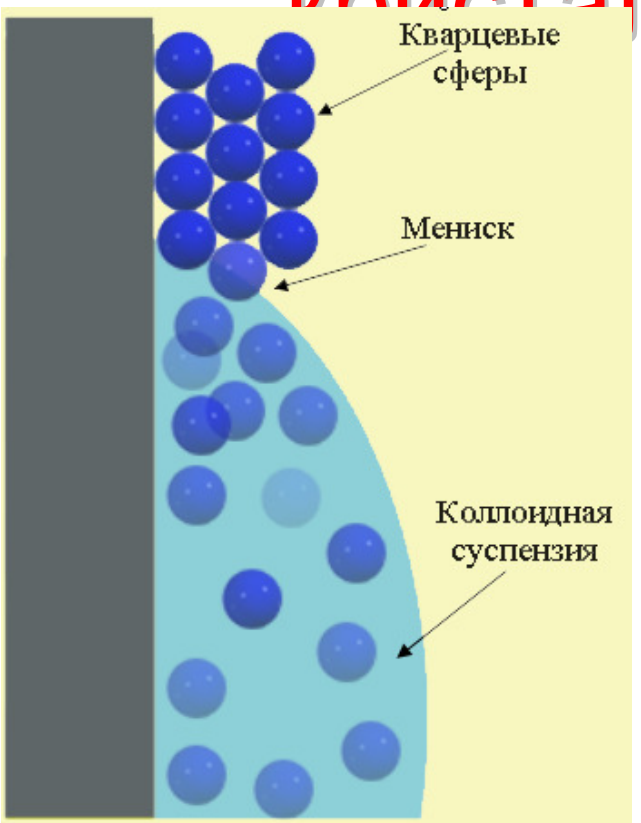
Гидролиз

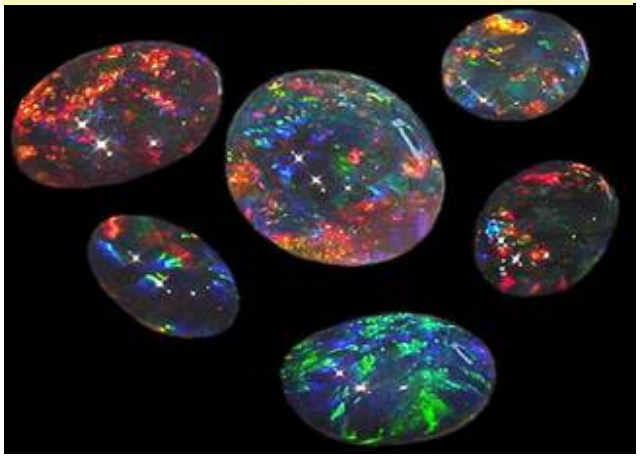

H — O
H
+
OR
OR
M
OR
OR
H
O:
H
OR
OR
M
OR
OR
HO — M
OR
OR
H — O
R
OR
OR
M
OR
HO
OR
+
ROH

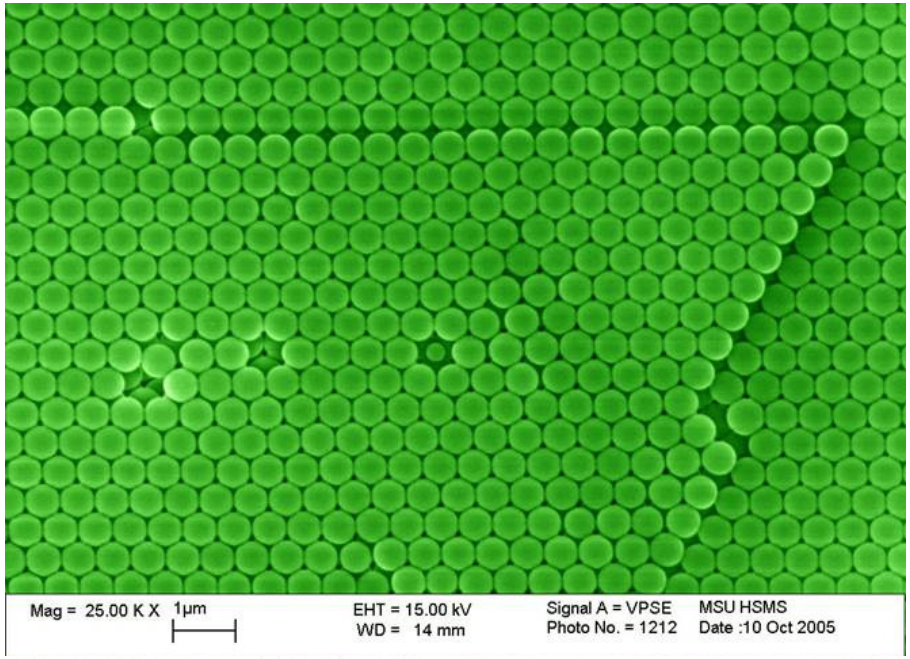

H3O+
+
OR
OR
M
OR
OR
R
O:
H
OR
M — OR
OR
+
H2O

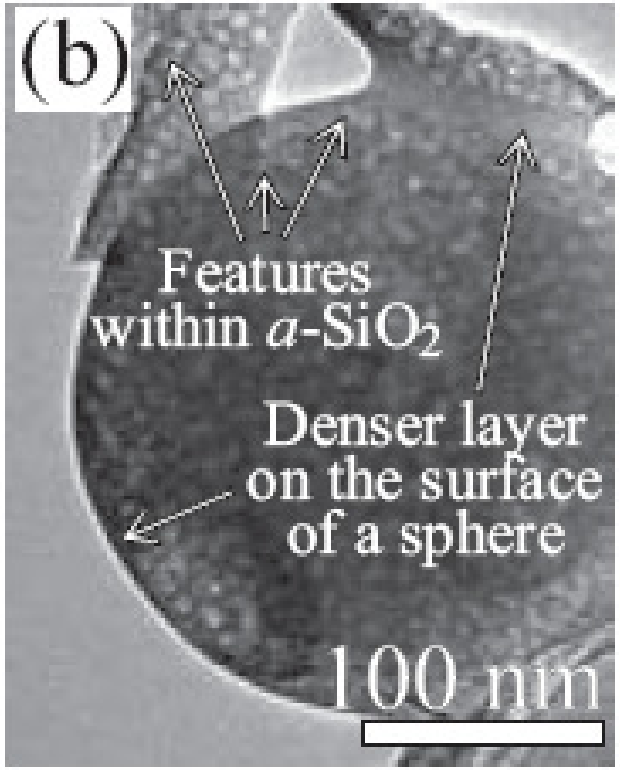

OR
HO — M — O — ····· — O — M — O — ····· — O — M — O — ····· — O — M — OR
OR
O
OR
OR
OR
OR
OR
OR

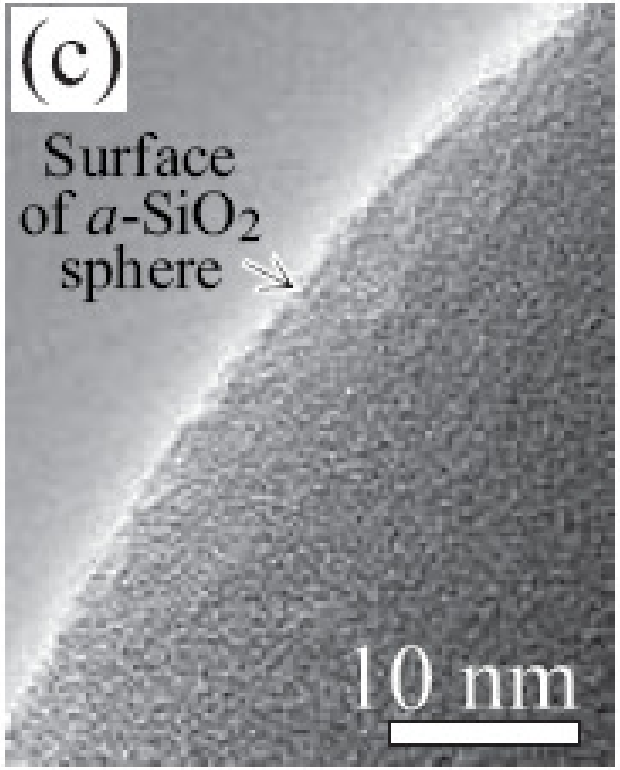
Фотонный кристалл











Ксерогели оксидов ванадия

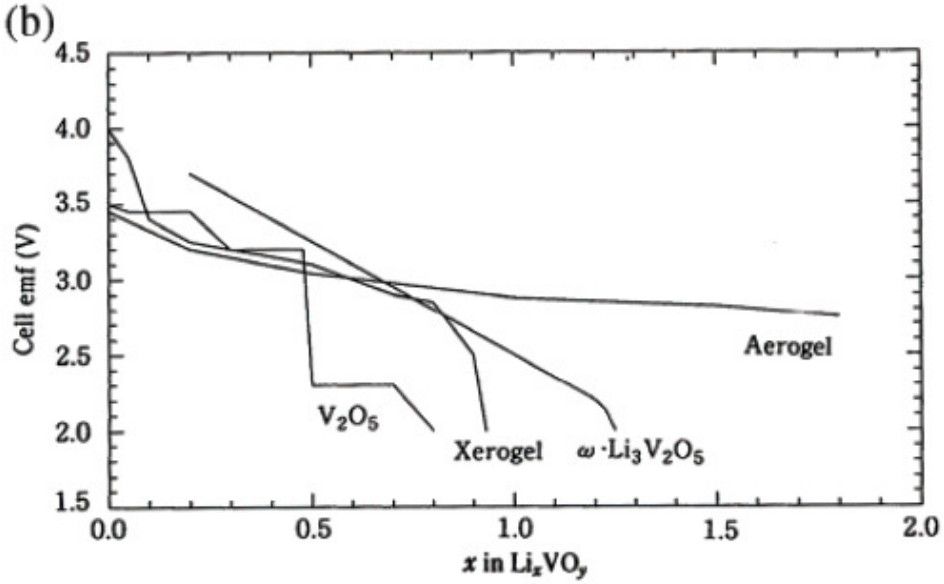
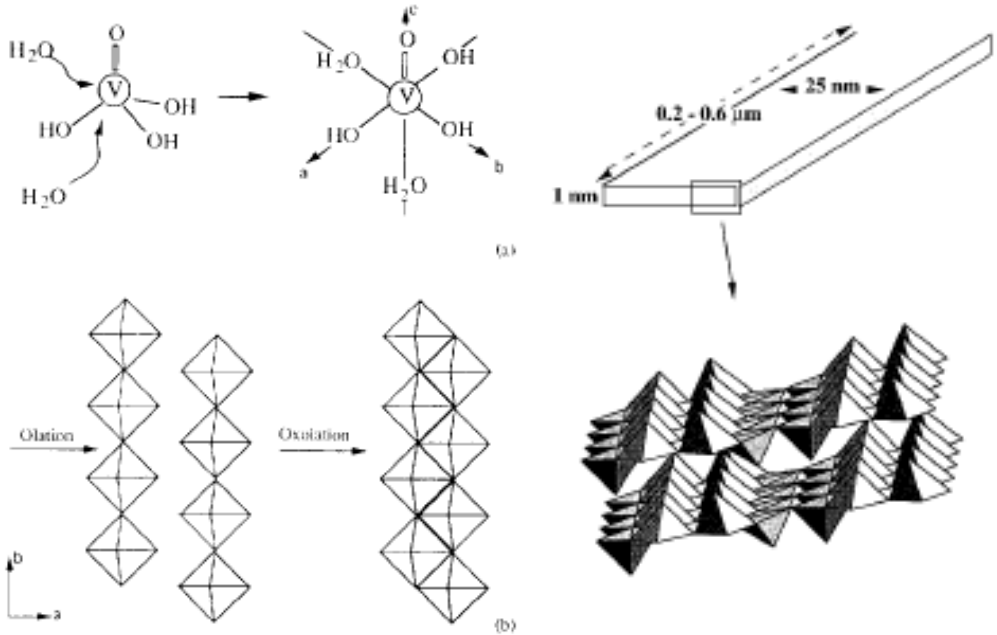


Figure 8. (a) Structure of the two-layer structure found



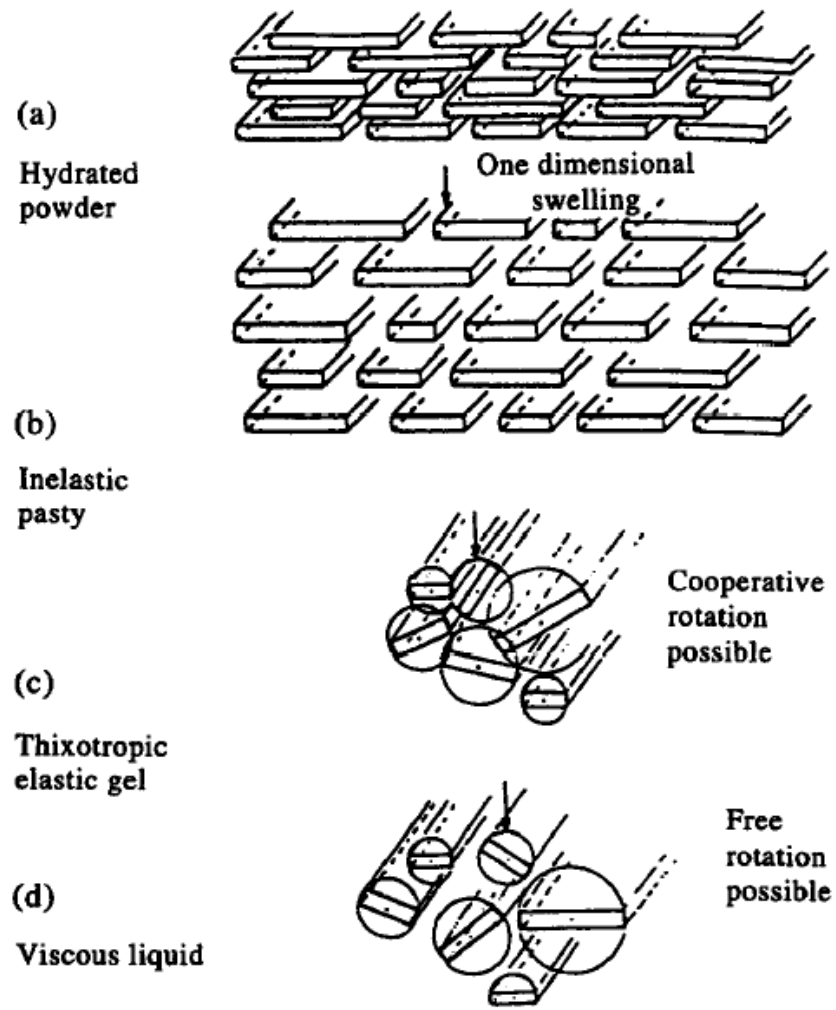


Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.

Методы химической гомогенизации

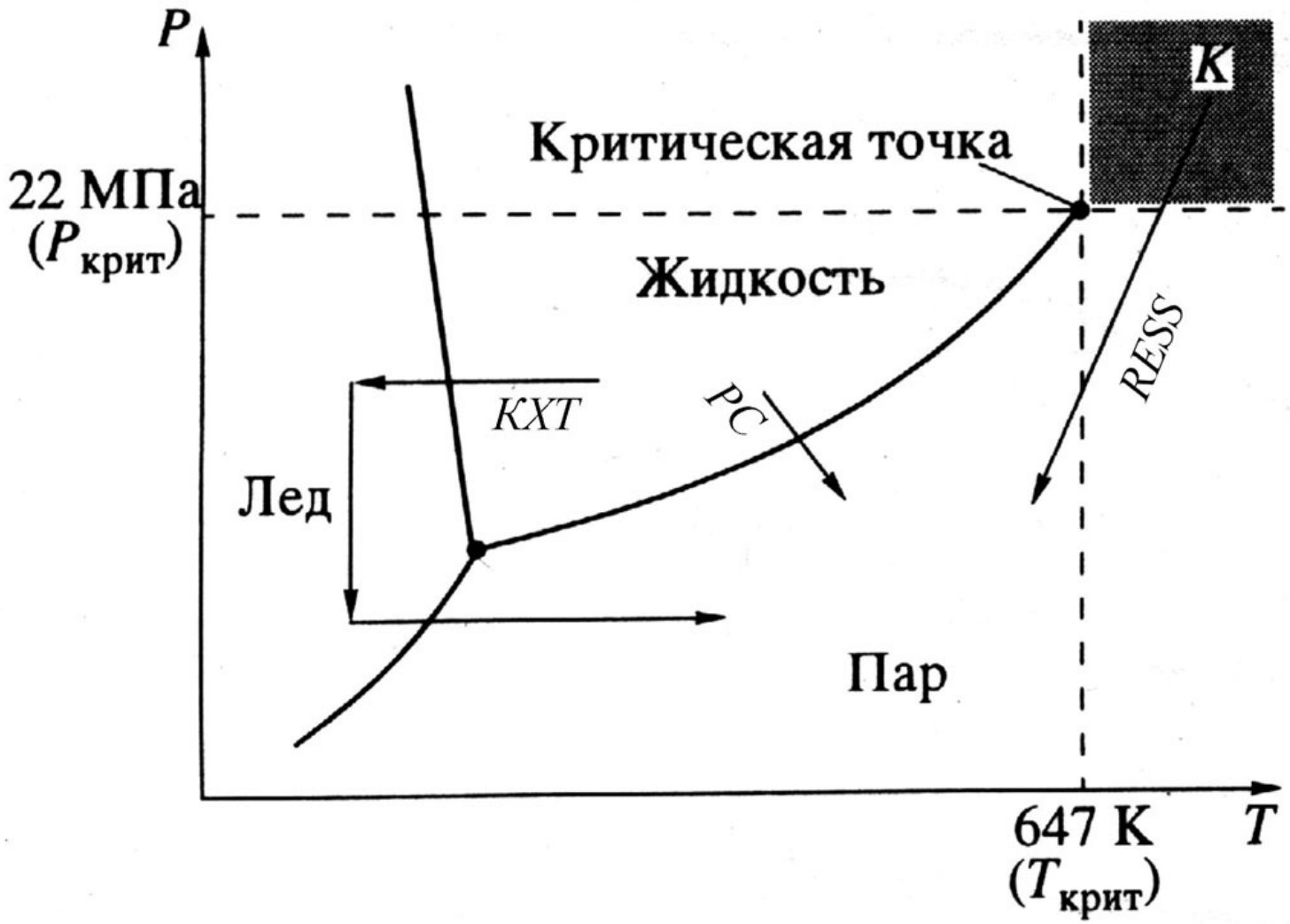
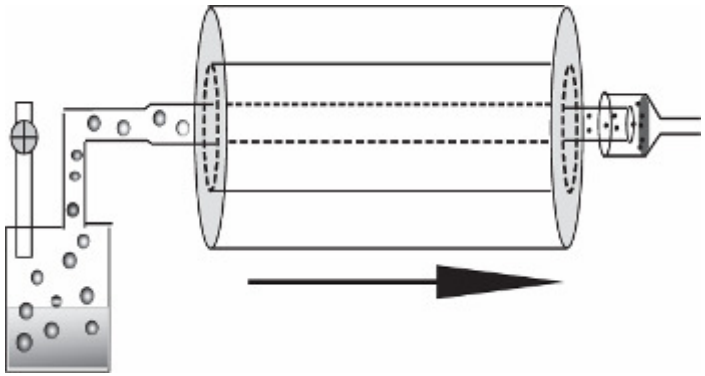
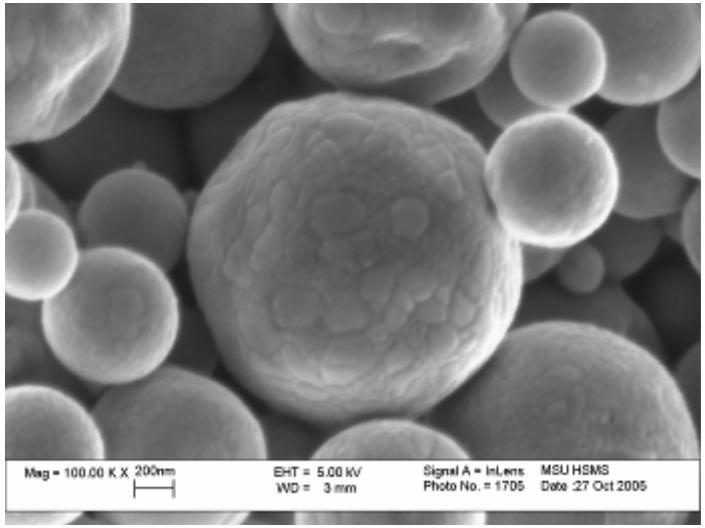


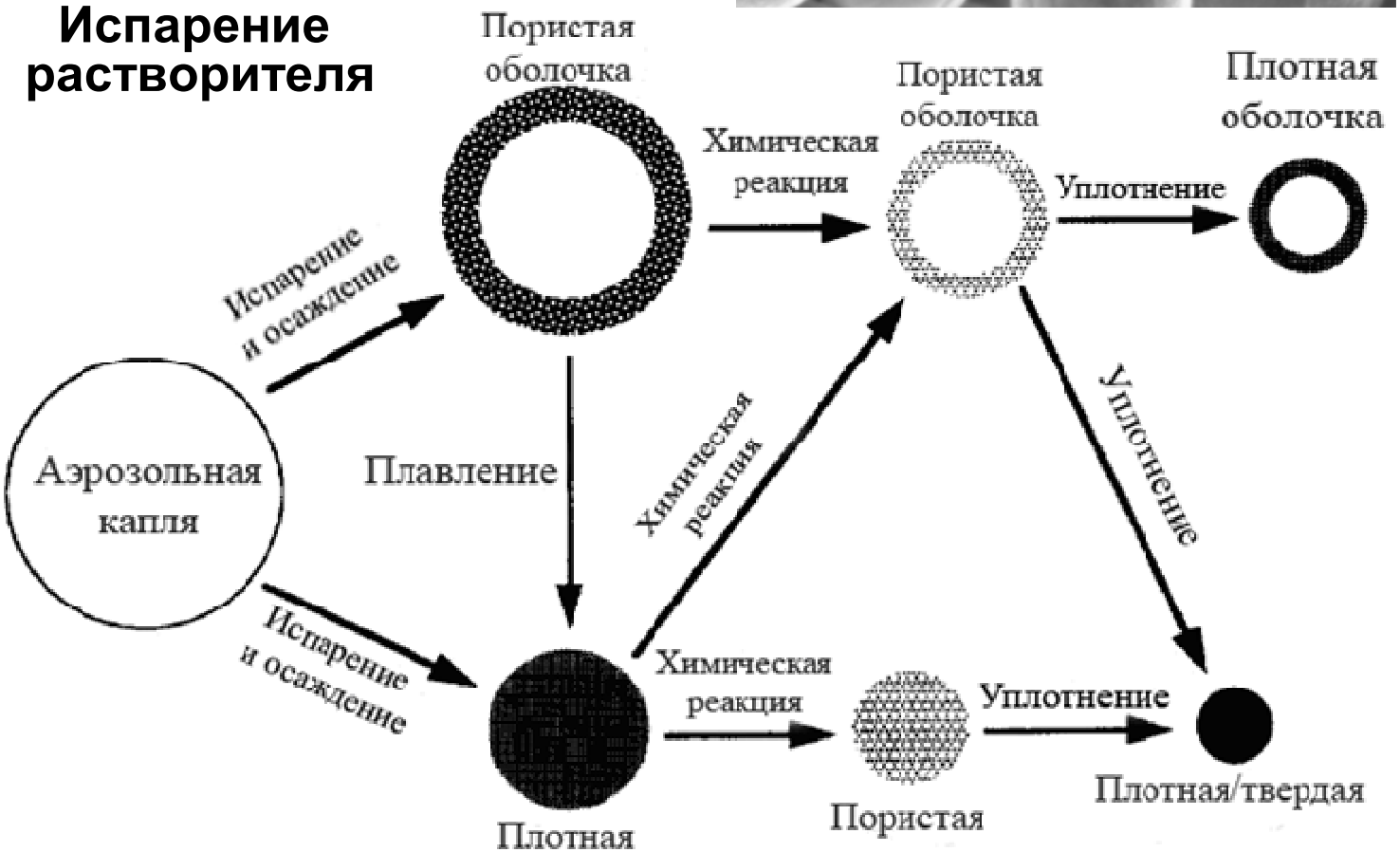
Схема метода



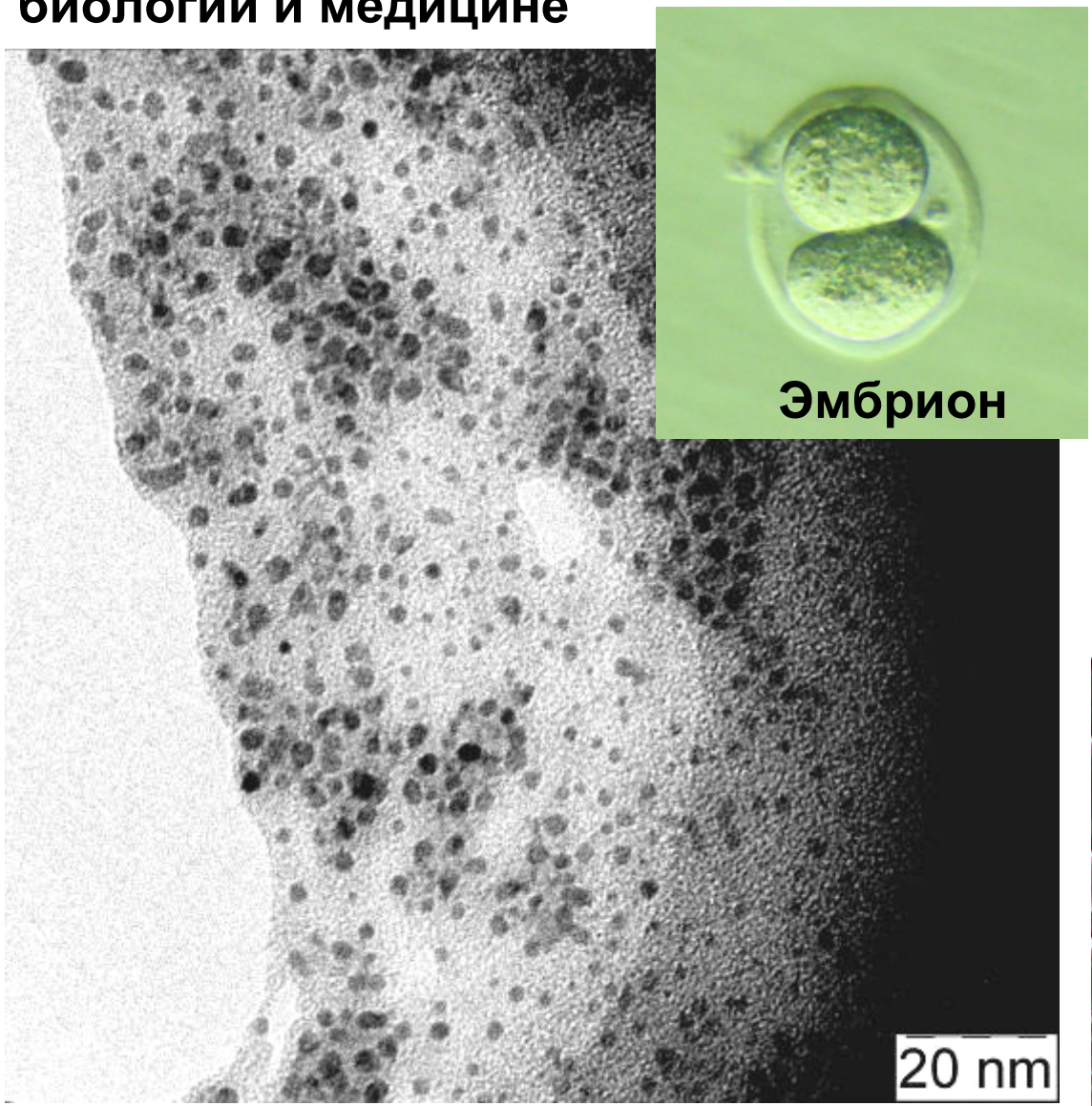
Капля раствора

Испарение растворителя

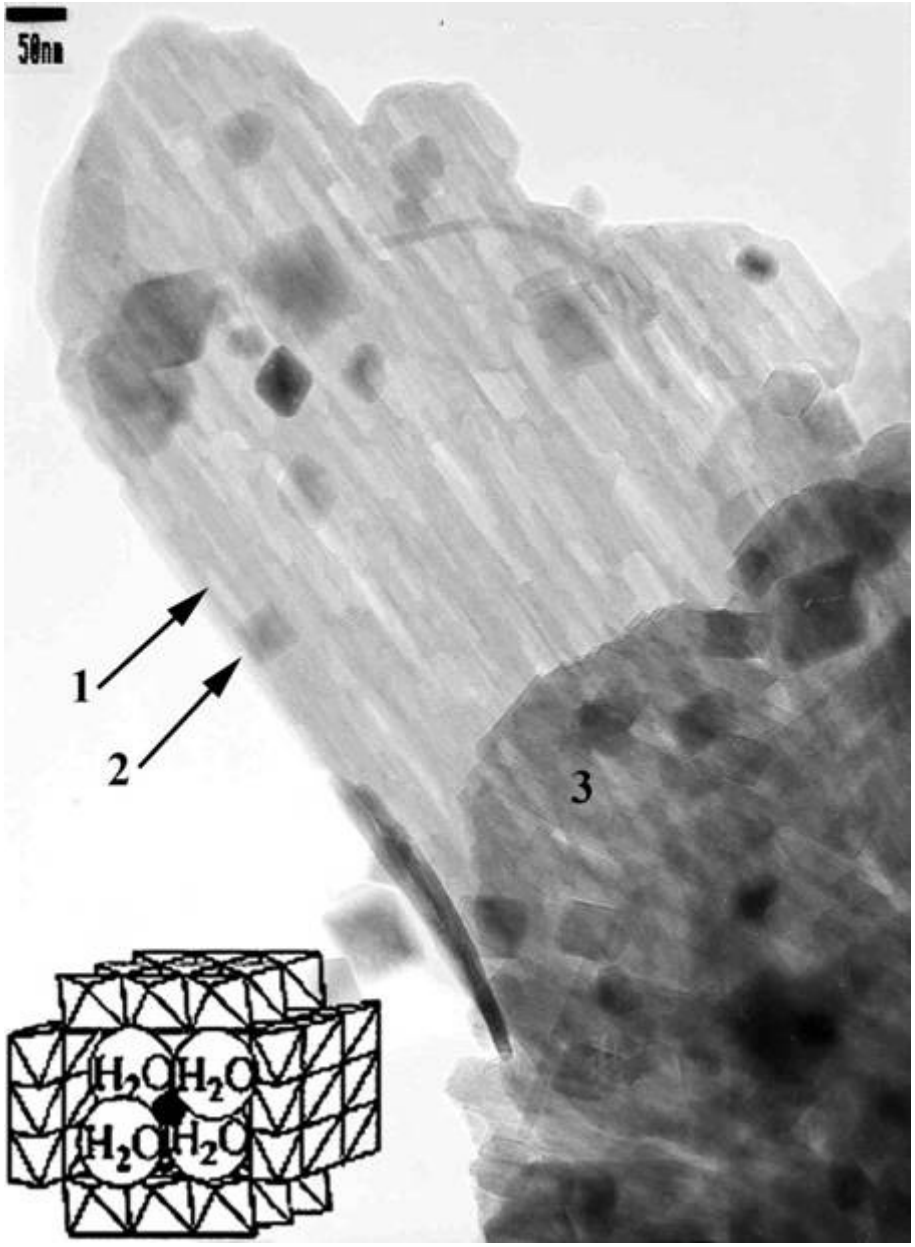


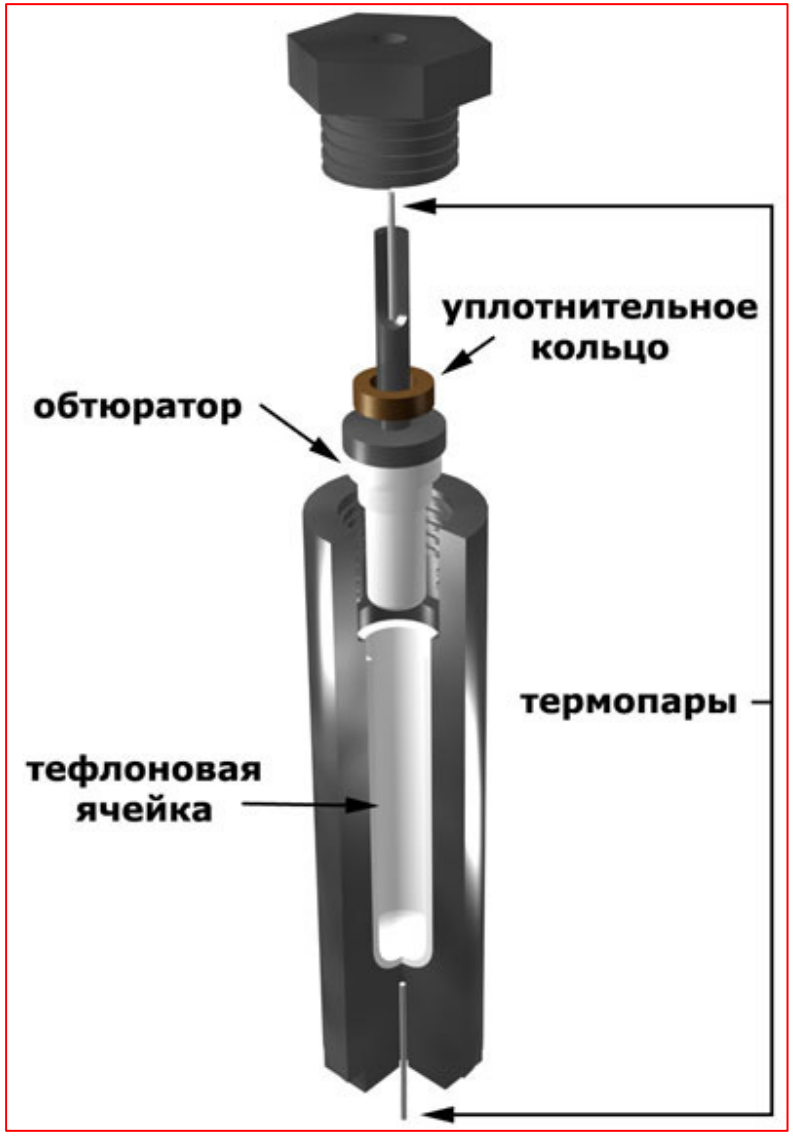


Исследование путей создания «умных» (магнитоуправляемых) наноматериалов для применения в биологии и медицине



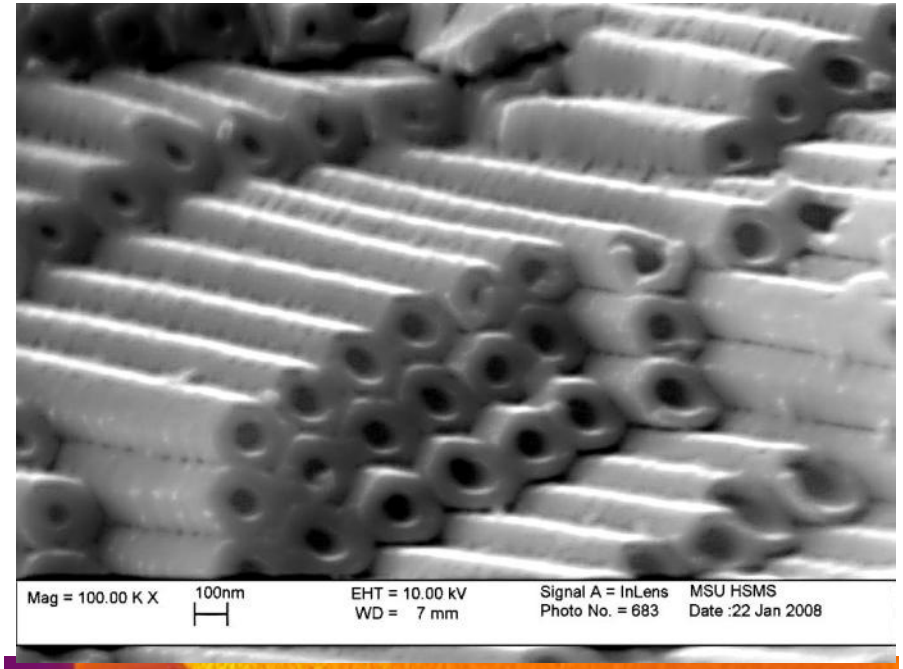
Гидротермальный синтез

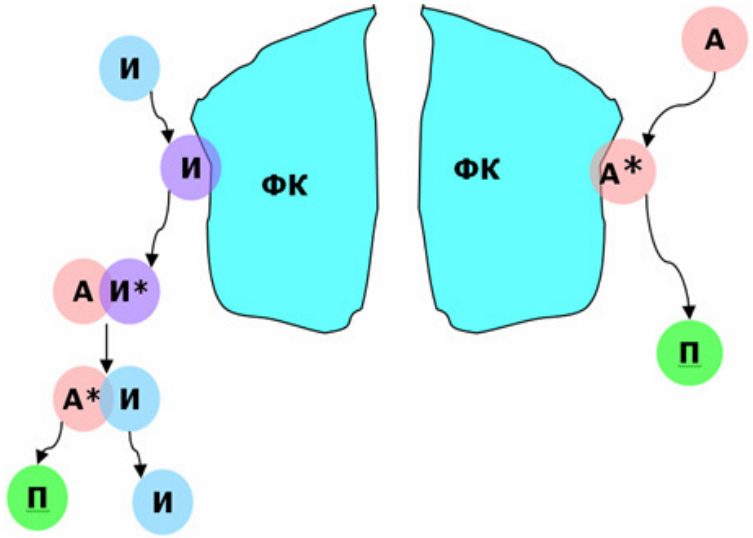


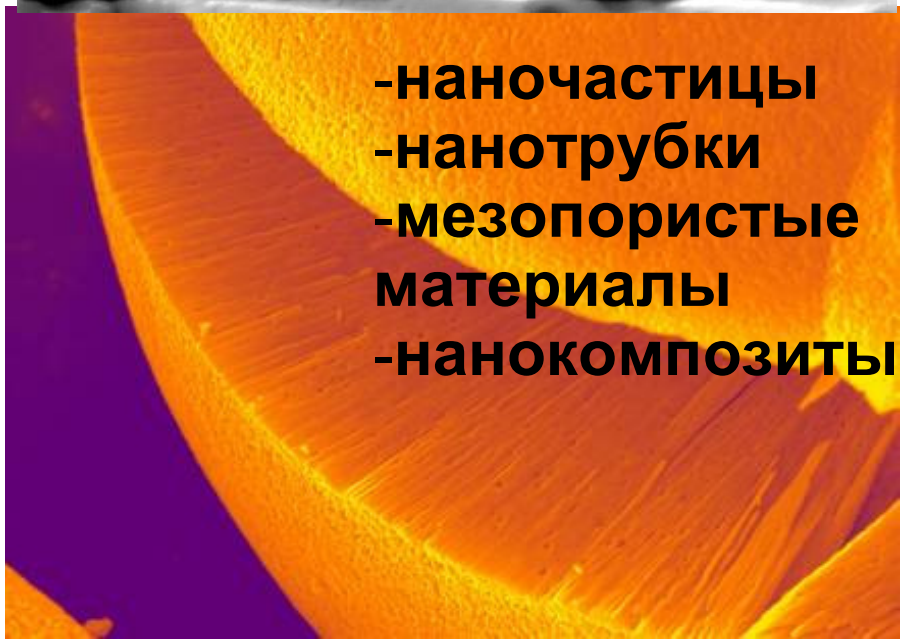


Тодорокит $Mg_xMnO_2*yH_2O$

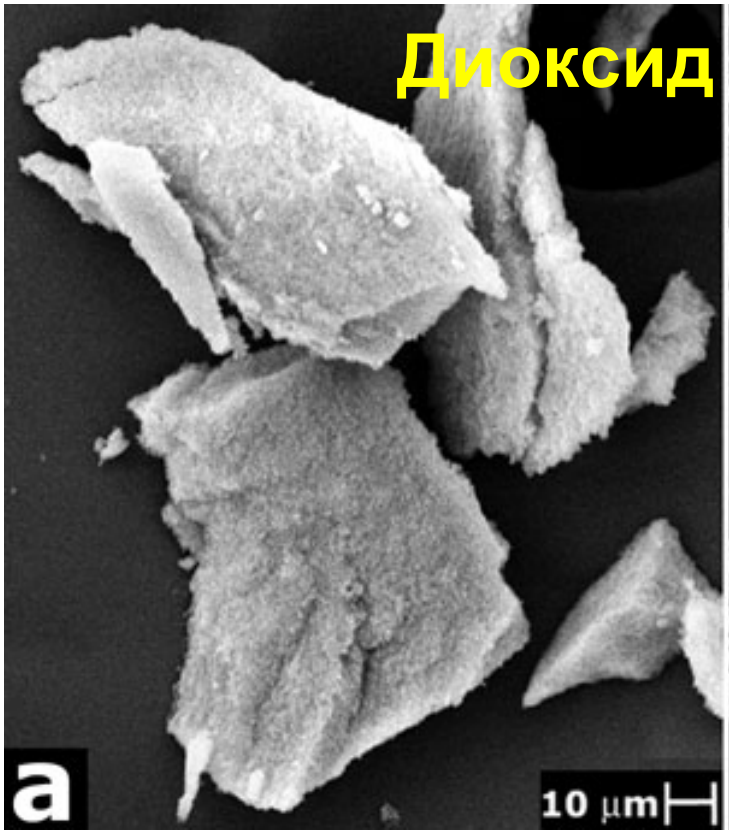
Диоксид титана

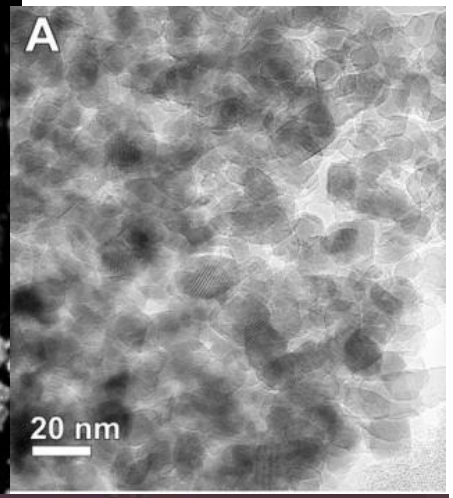






Аэрогели



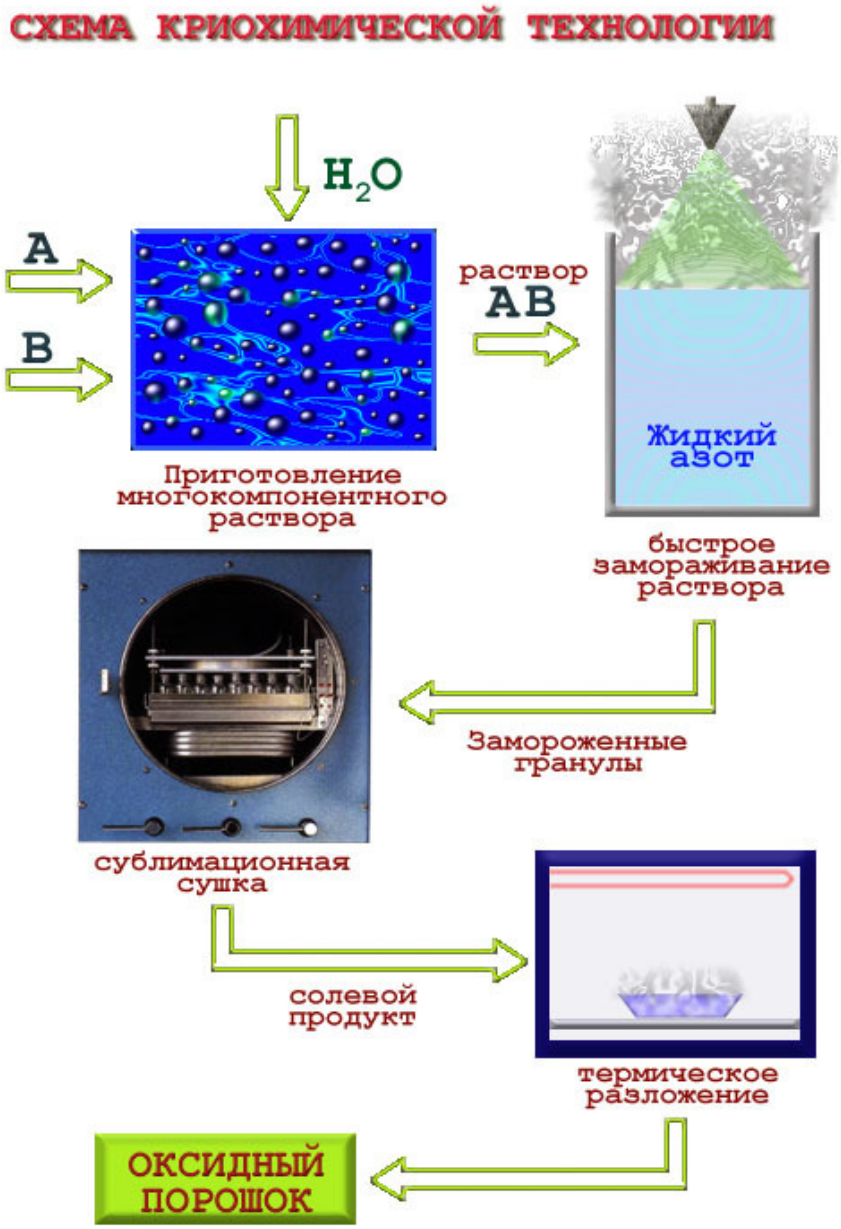


-малая плотность

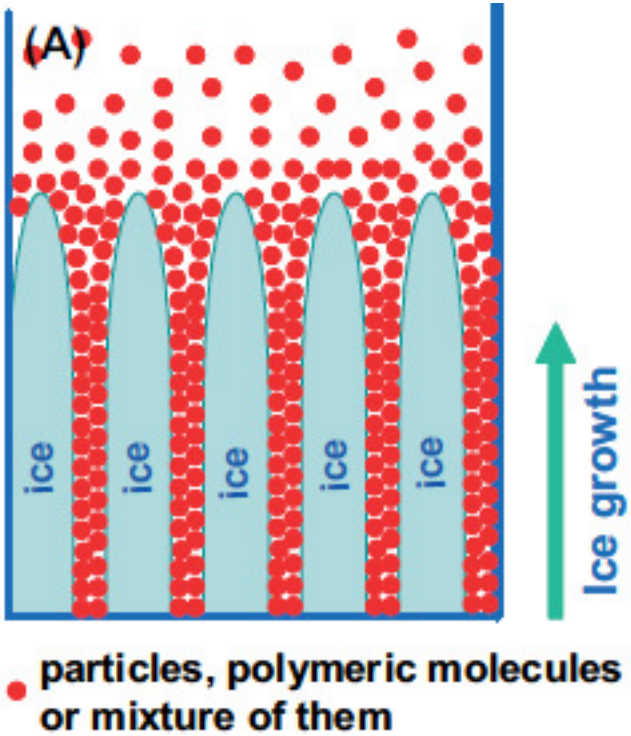
-высокая пористость

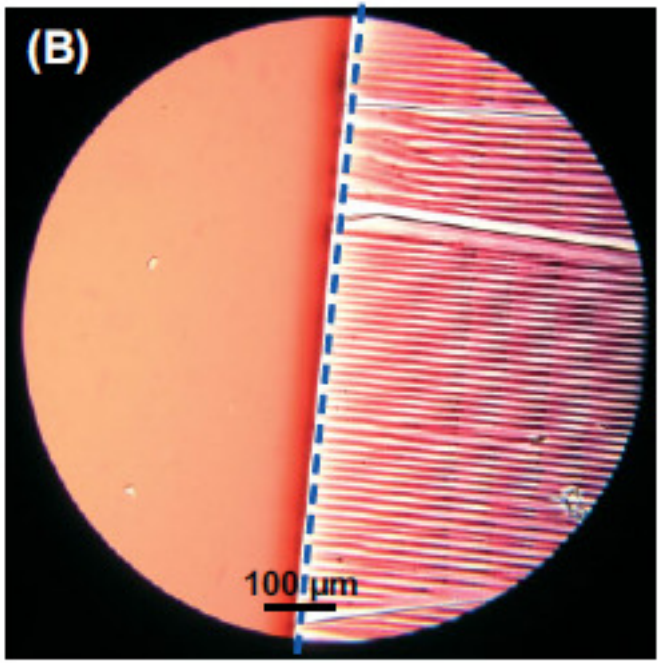
-эффект «лотоса»

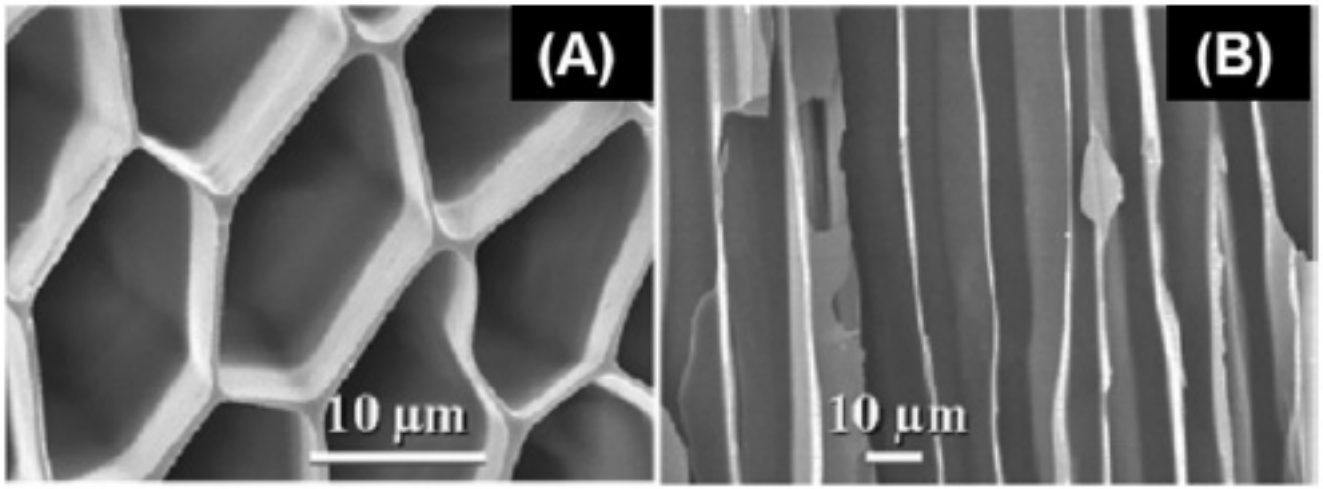
Сублимационная сушка

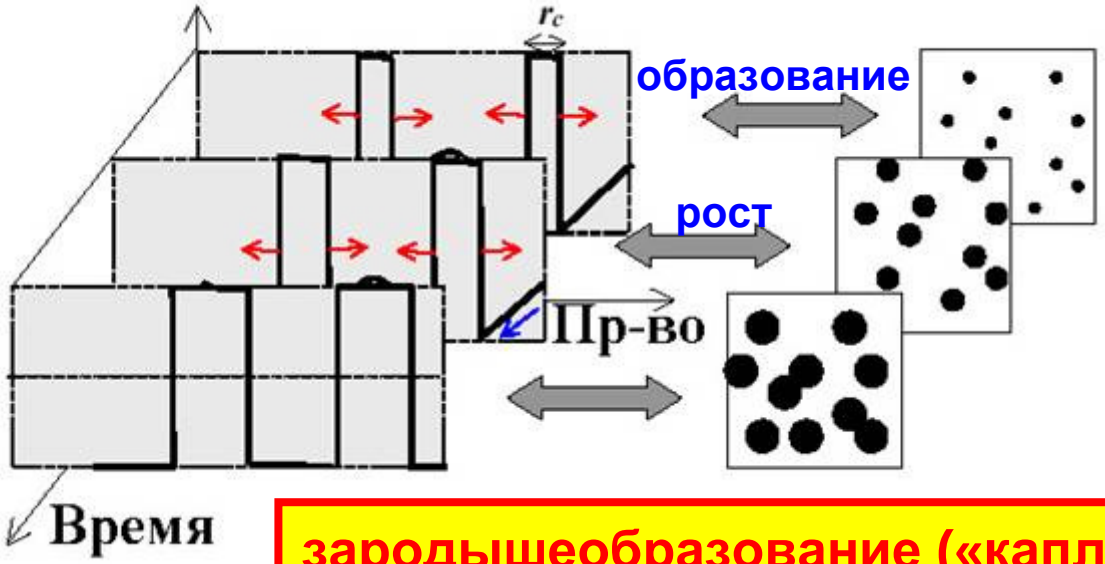


Текстурирование холодом

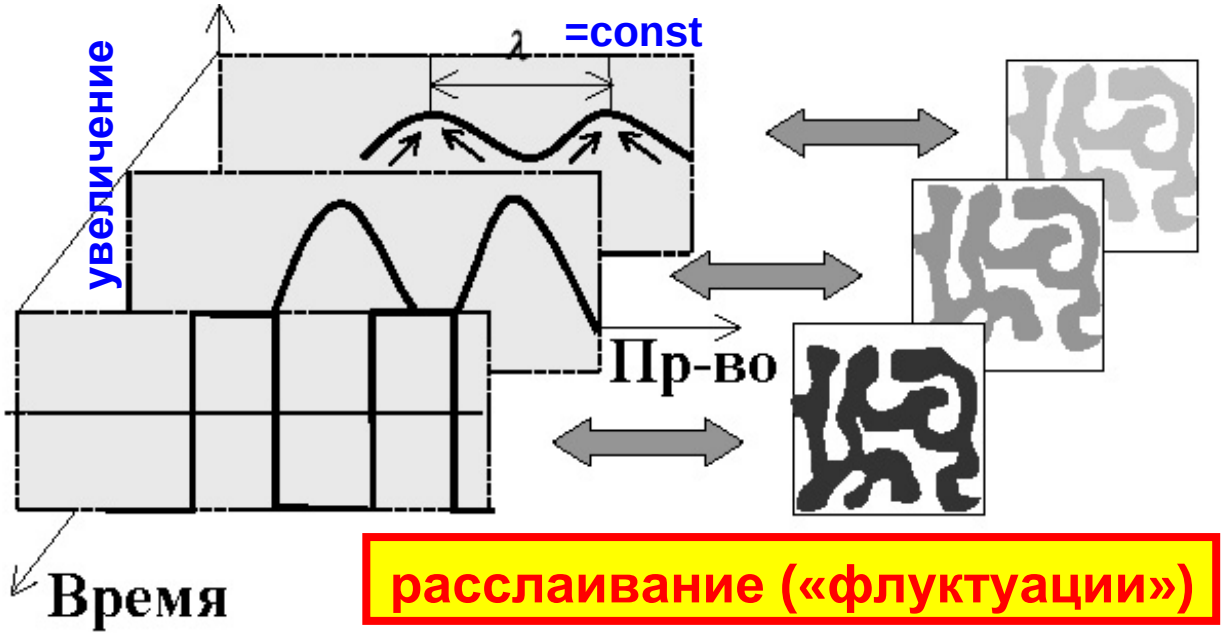






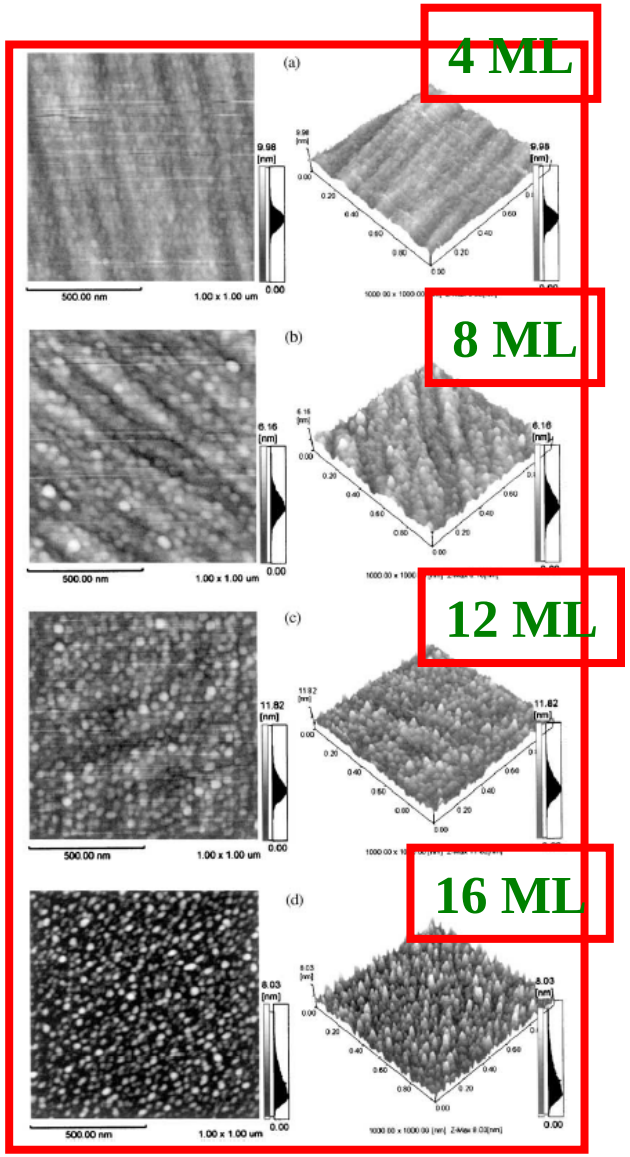


зародышеобразование («капли»)



расслаивание («флуктуации»)

«Самоорганизация» КТ



Коллоидные квантовые точки

- Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором

- **Требования к наночастицам**

  - узкое распределение по размерам

  - отсутствие агломерации

  - пассивирование оборванных связей на поверхности

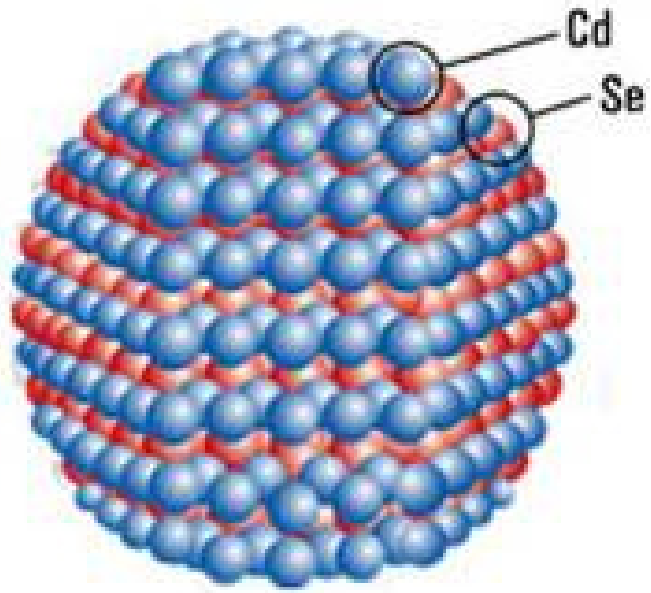
- **Требования к стабилизатору**

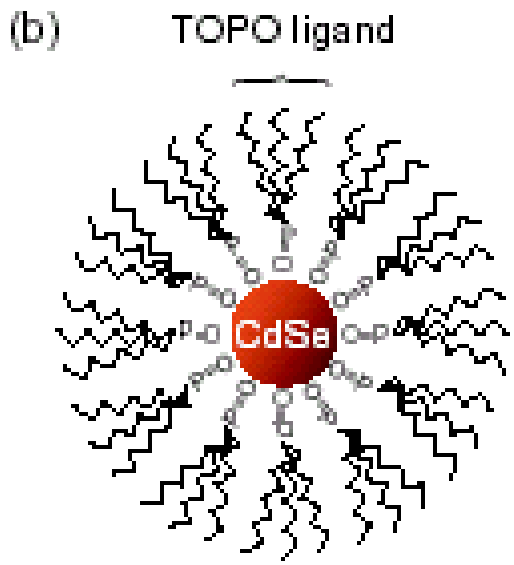
  - объемный “хвост”

  - прочная связь с поверхностью

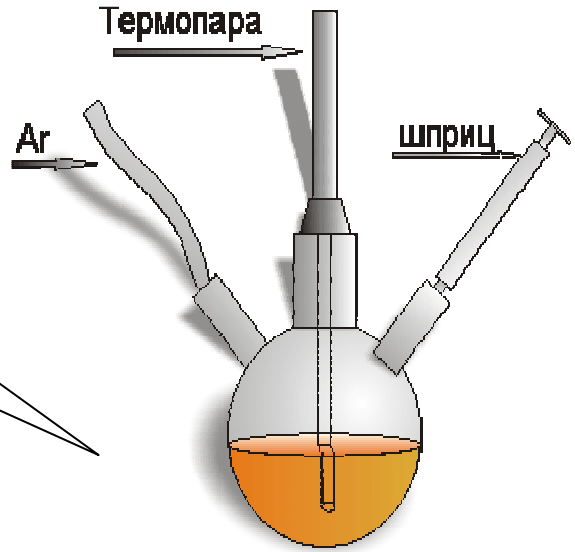
  - сродство к растворителю

«Зародыш» - баланс изменения «объемной» и «поверхностной» свободной энергии…

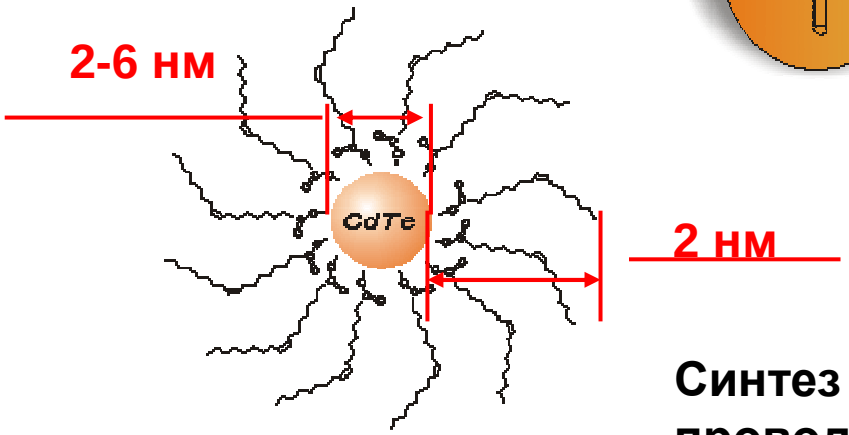


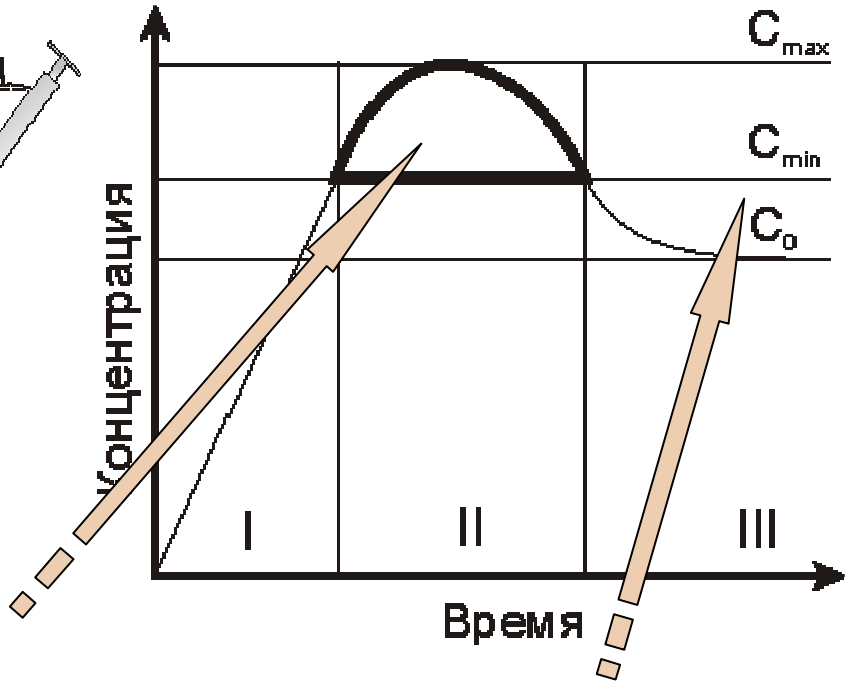


Химический синтез квантовых точек



Ph_2O
$Cd(ac)_2$
олеиновая к-та





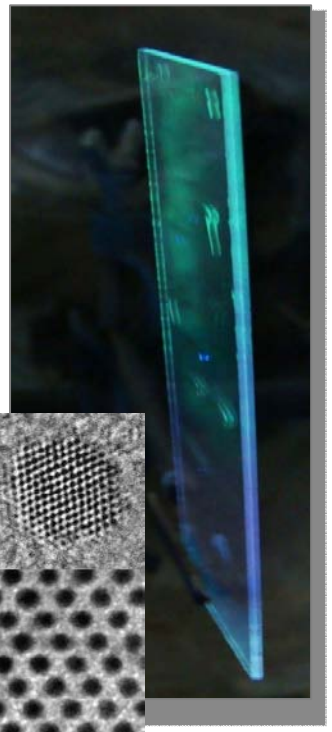
Синтез наночастиц CdTe проводился в режиме пересыщения (II)

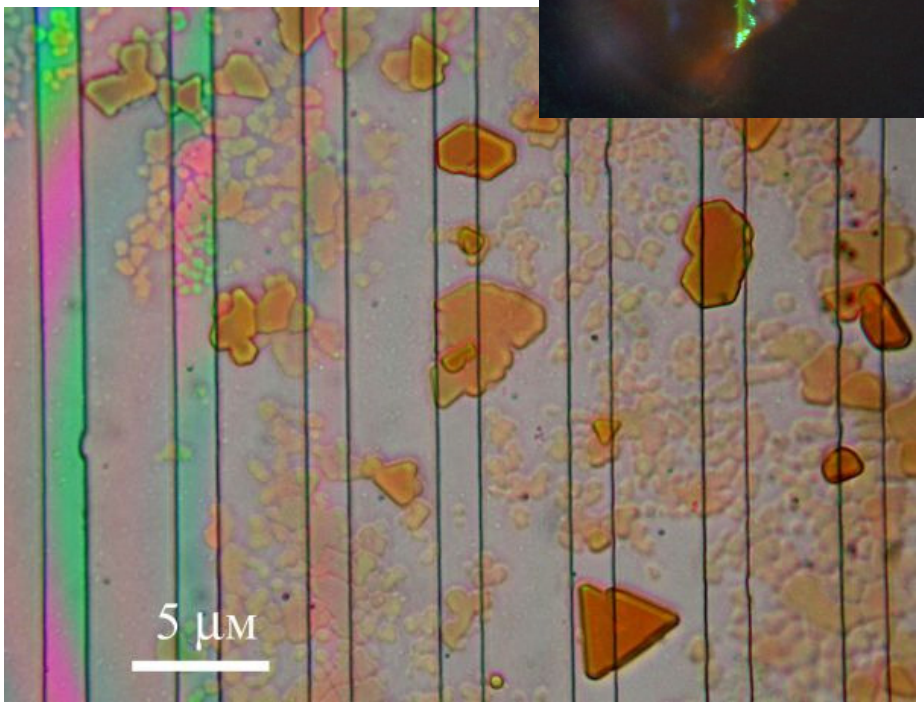
Синтез гетероструктур ядро-оболочка проводился в режиме III методом наращивания на ядре CdTe слоя CdSe.

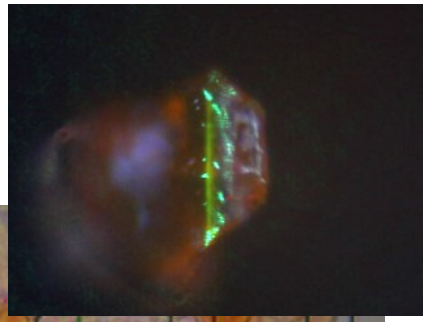
- мин. время
- мах. пересыщение

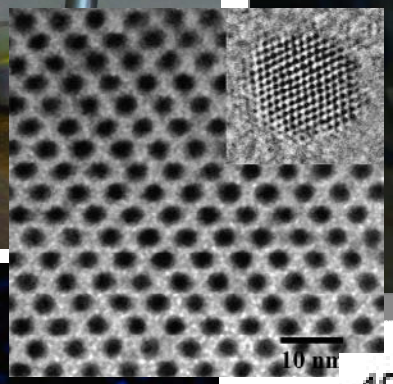
-> монодисперсная система

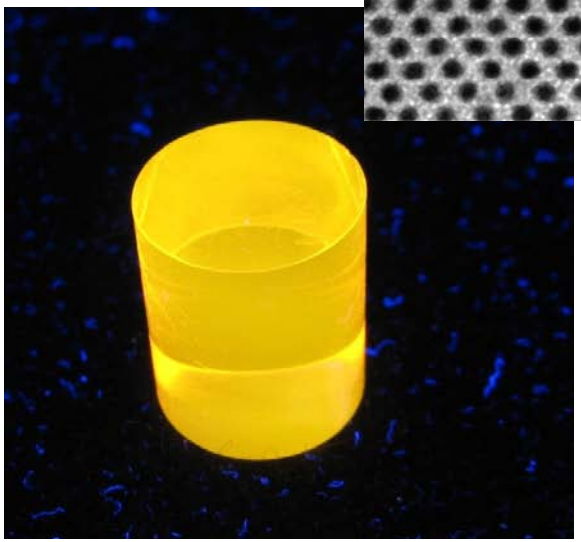
Квантовые точки

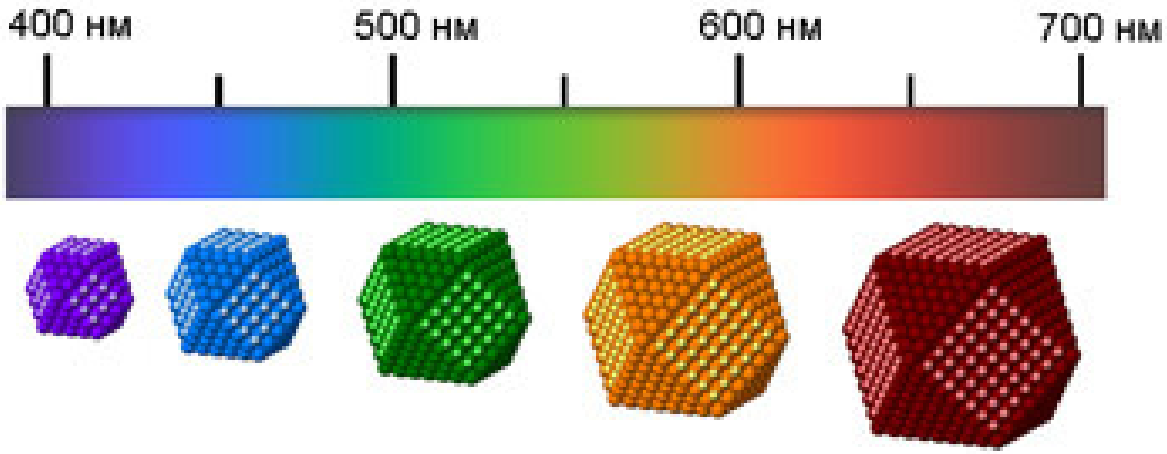




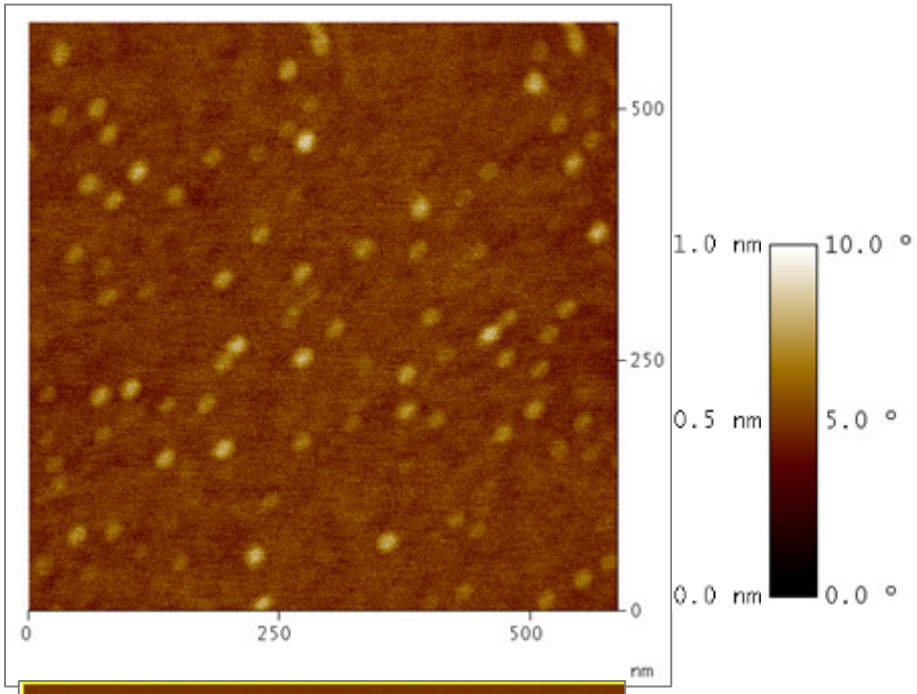


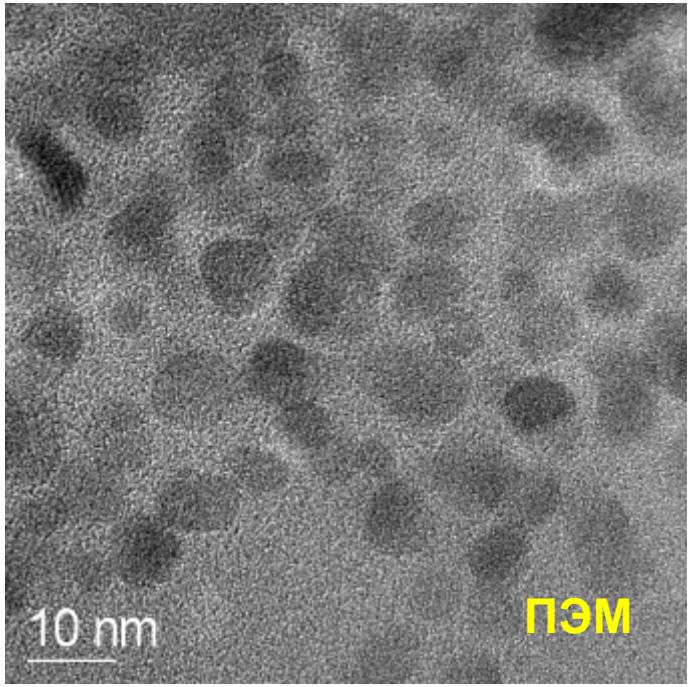


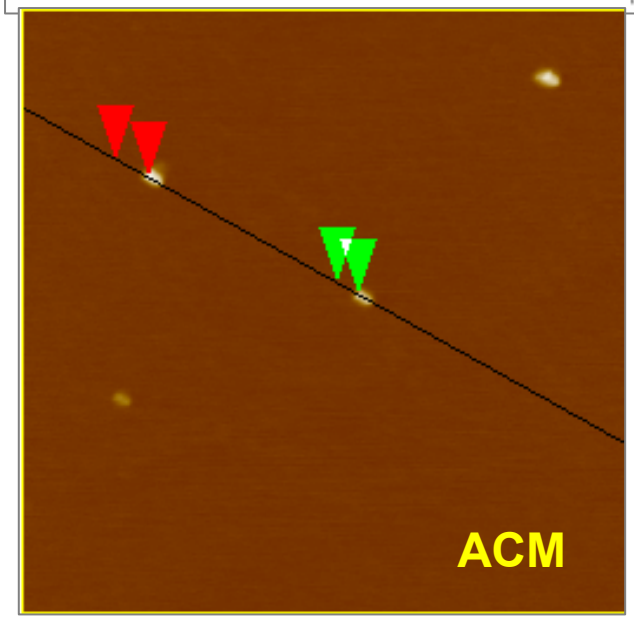


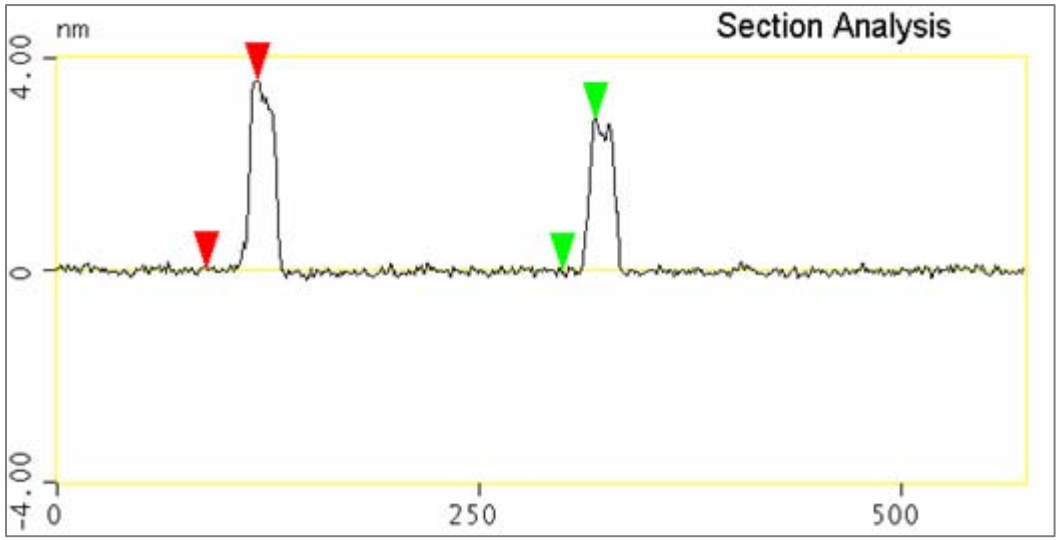


Магнитные наночастицы Fe_2O_3

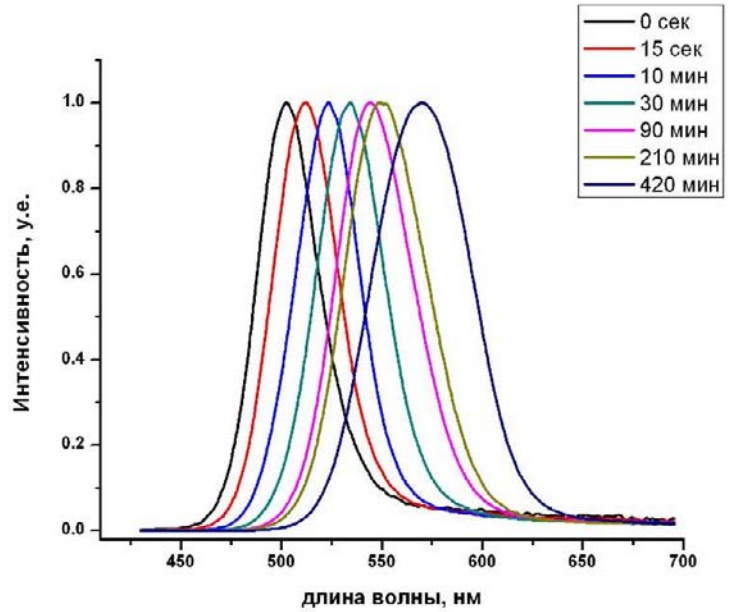


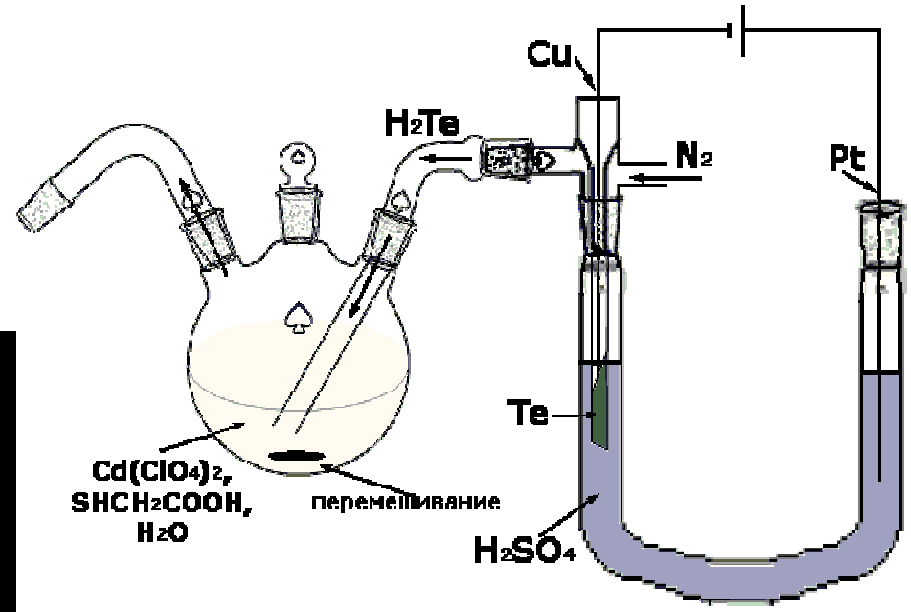


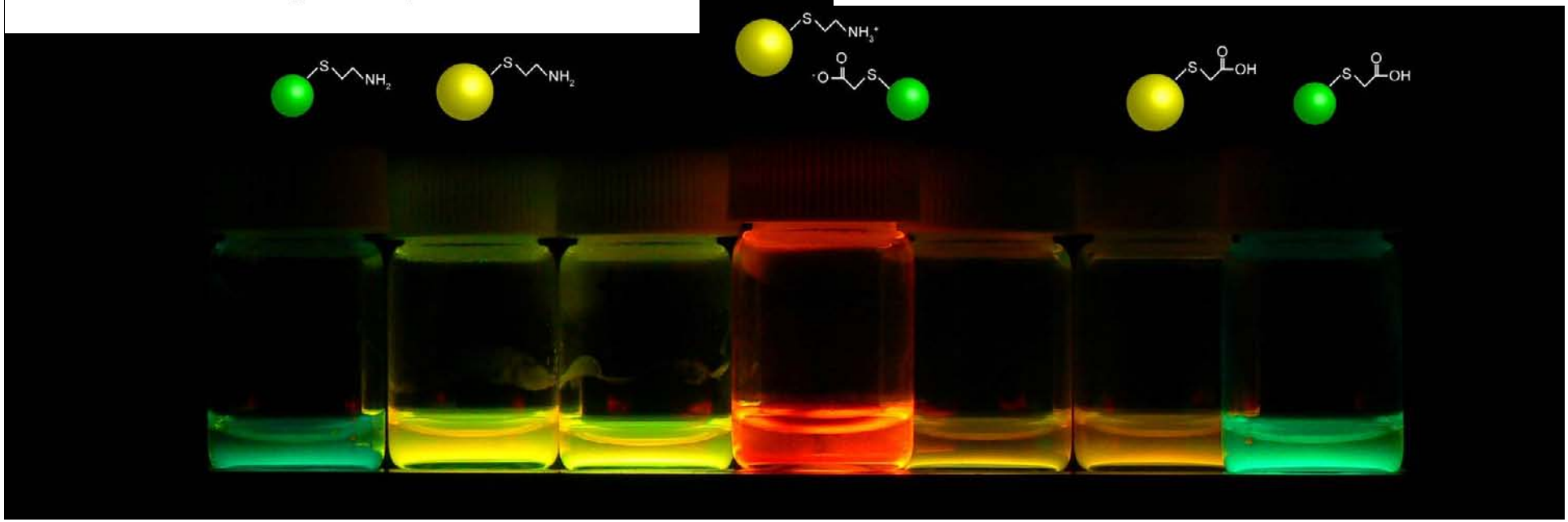




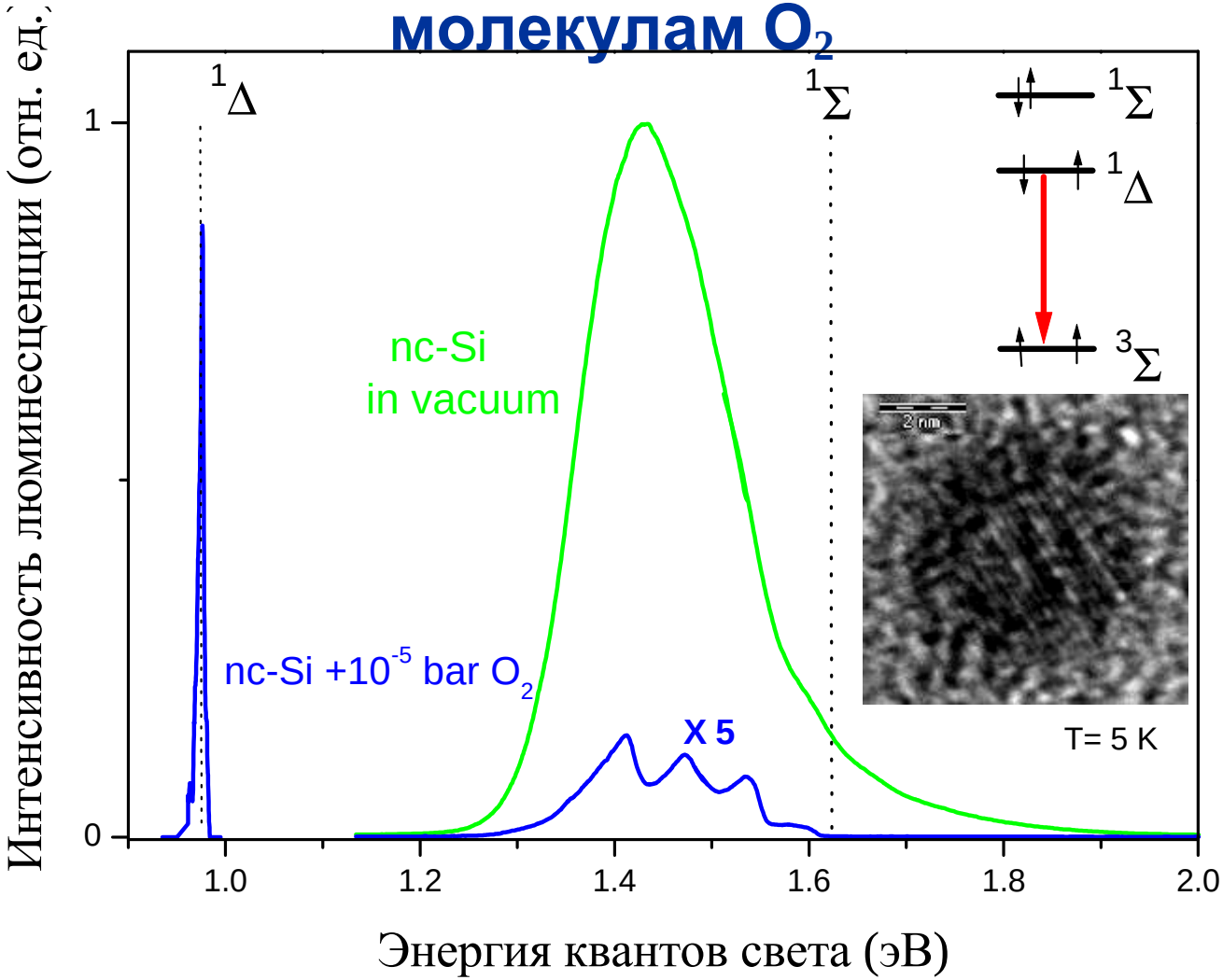
Водорастворимые КТ

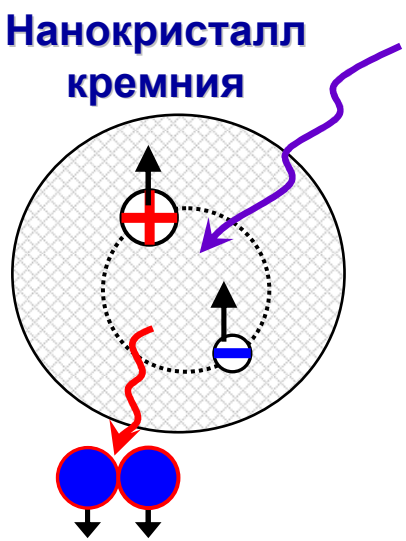






Передача энергии от экситонов в нанокристаллах Si к молекулам O_2

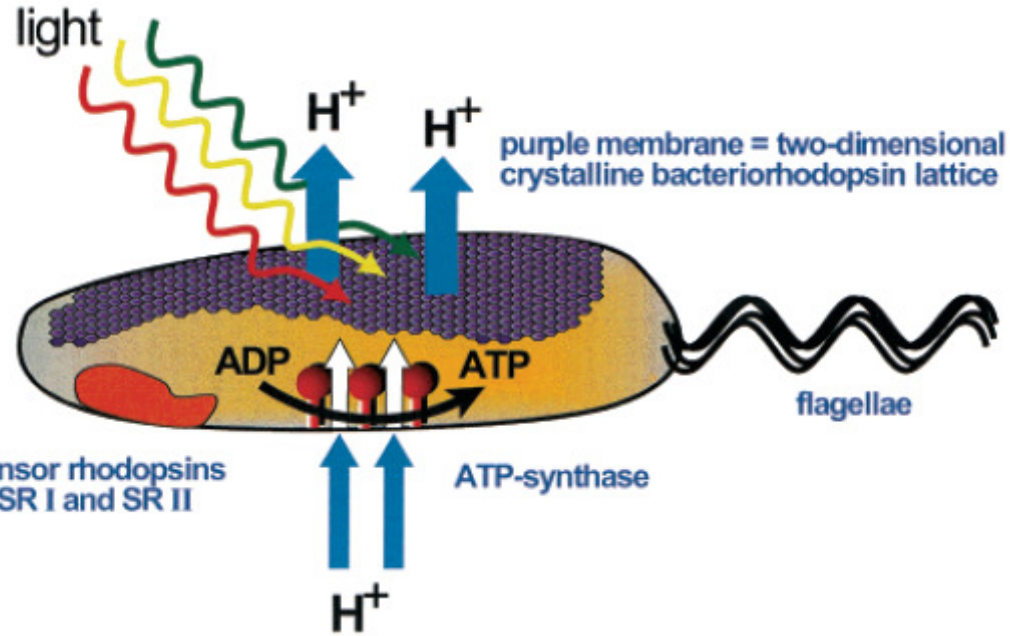


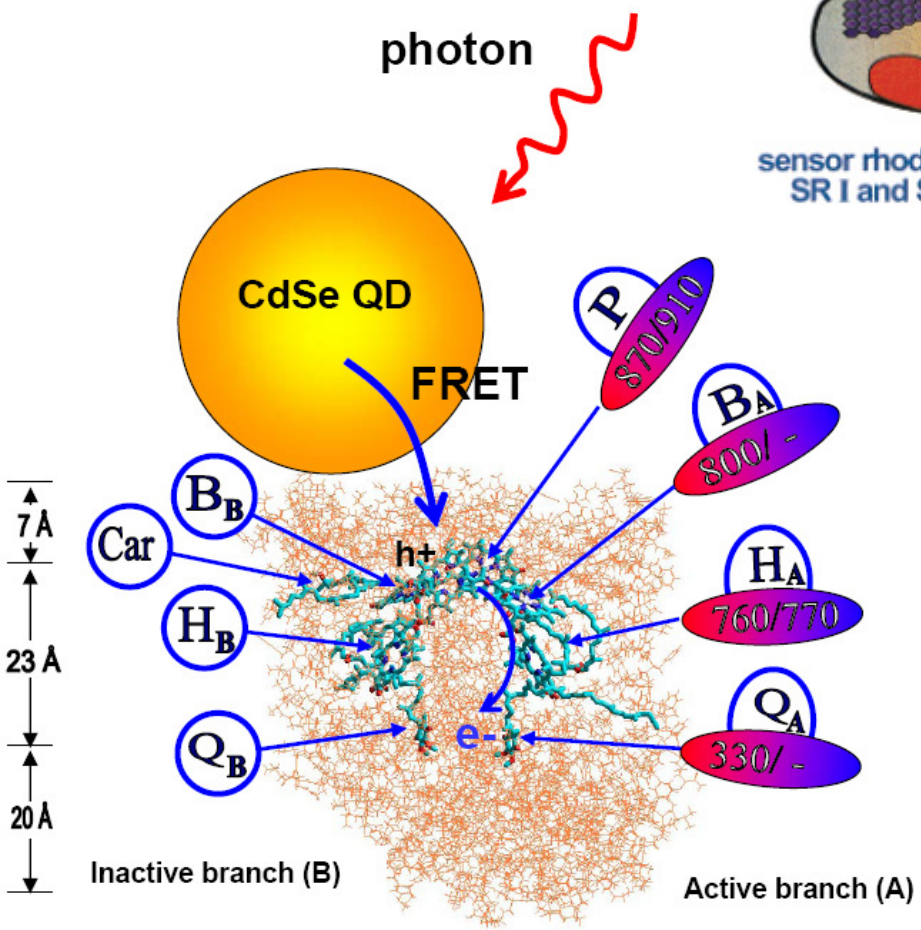


Синглетный кислород

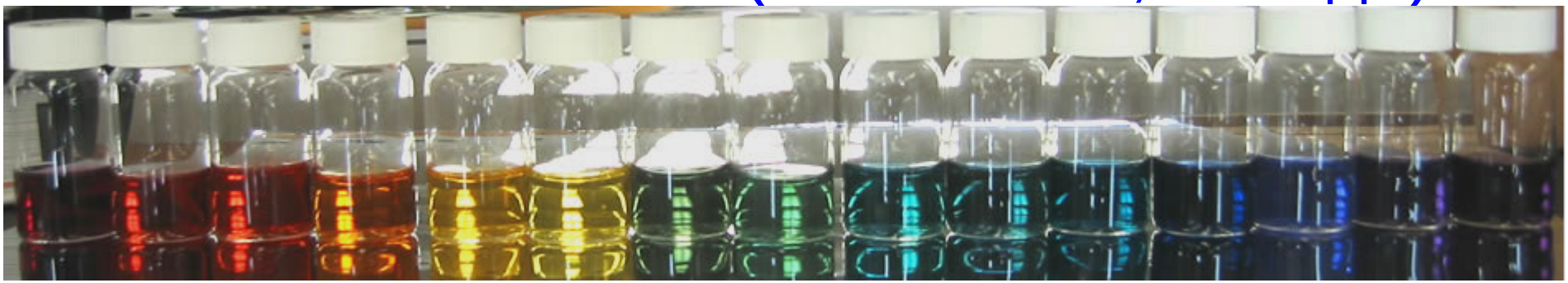
D. Kovalev, V.Timoshenko et al., Phys. Rev. Lett. 89 (2002)

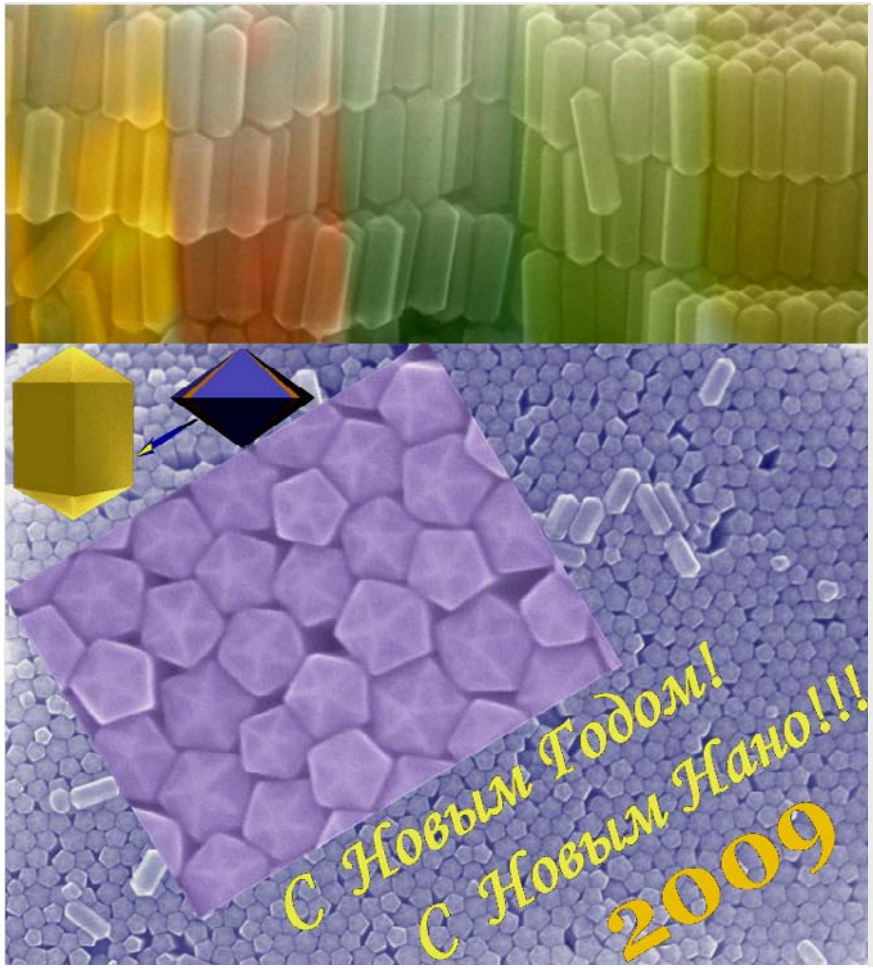
Нанобиоконъюгаты

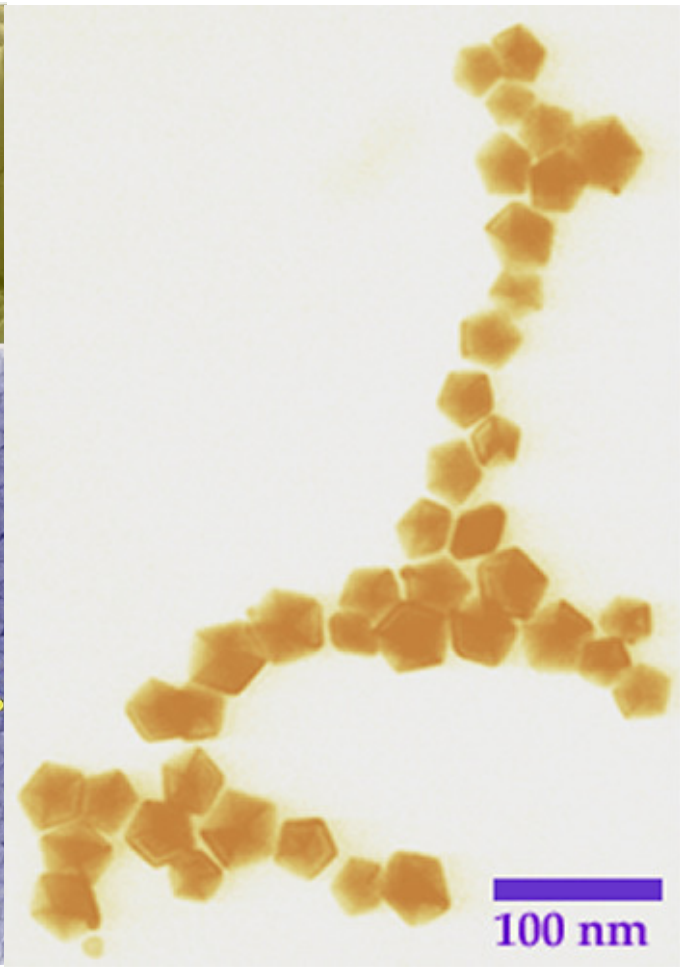




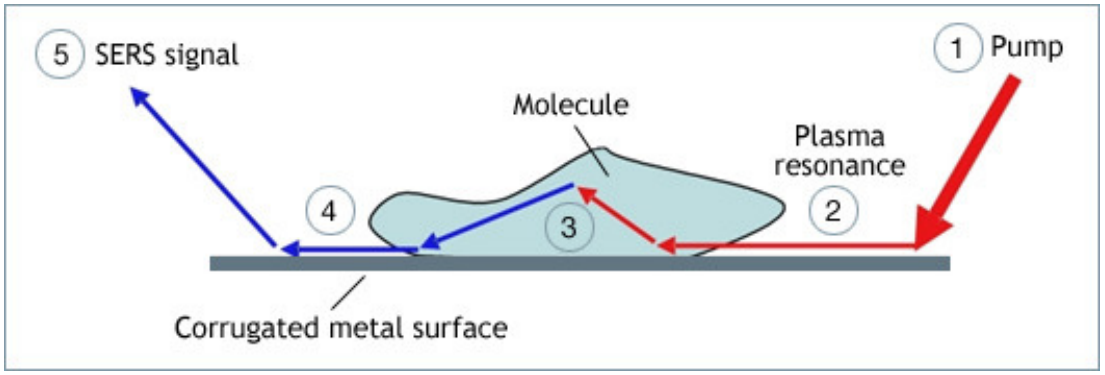
«**Богатство гнома** (В.В.Китаев, Канада)»

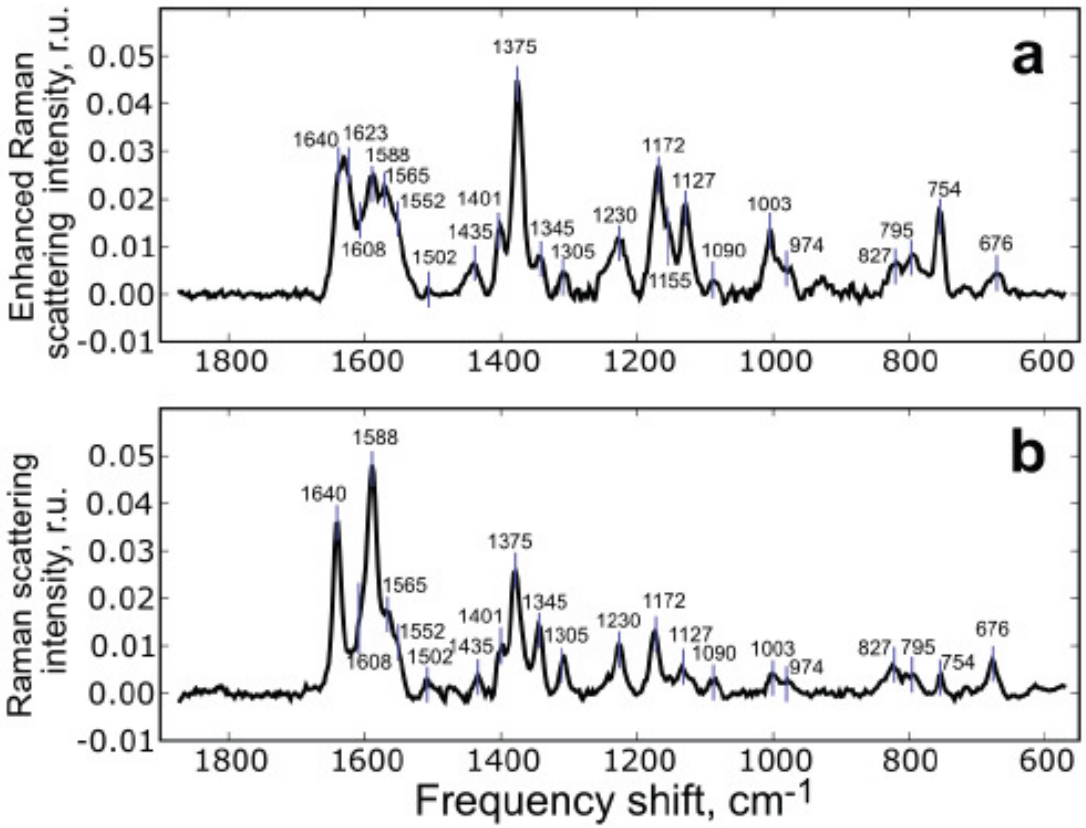


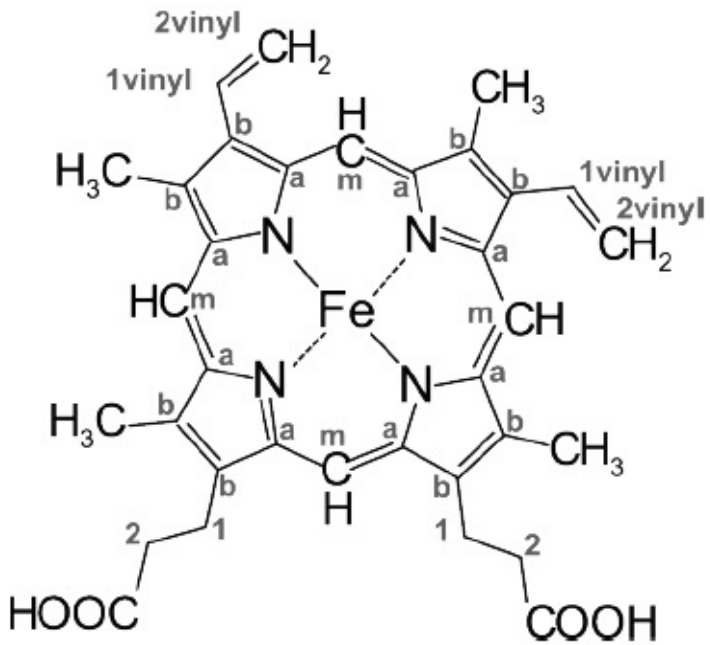




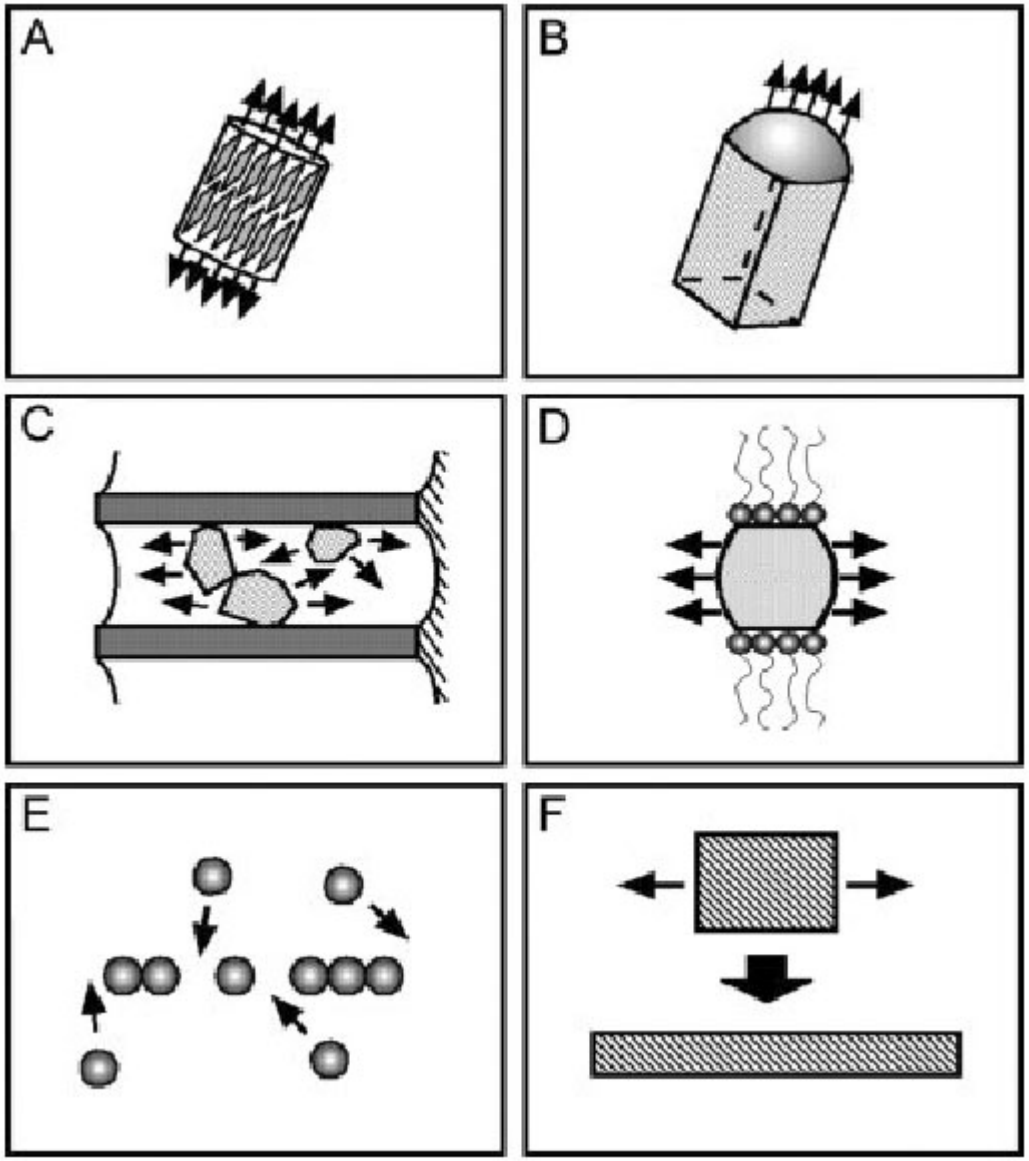
SERS (СКР) на биообъектах







Одномерные структуры



A – влияние анизотропии кристаллической структуры твердого тела

B – капля жидкости («Пар-Жидкость-Кристалл»)

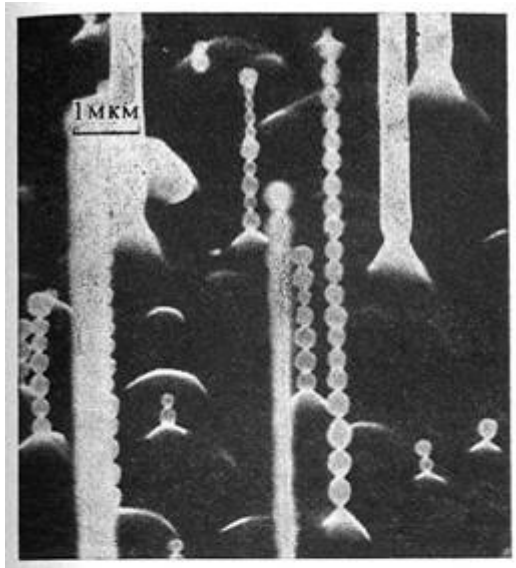
C – геометрические ограничения роста («шаблон»)

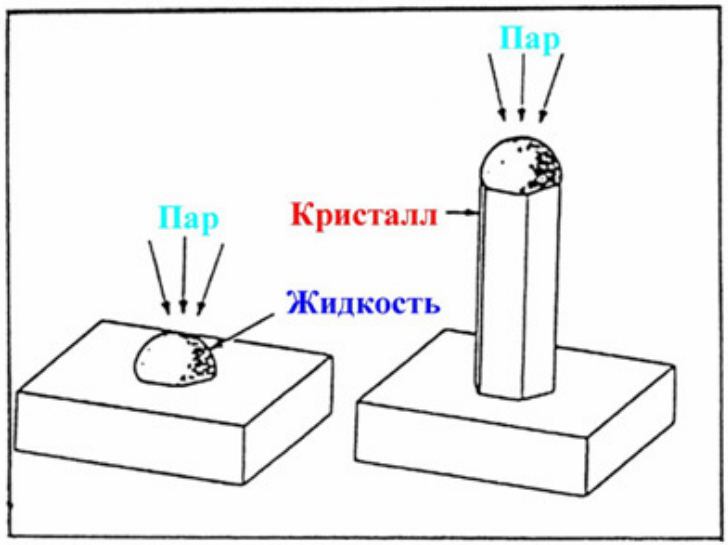
D – кинетический контроль (блокирование роста граней)

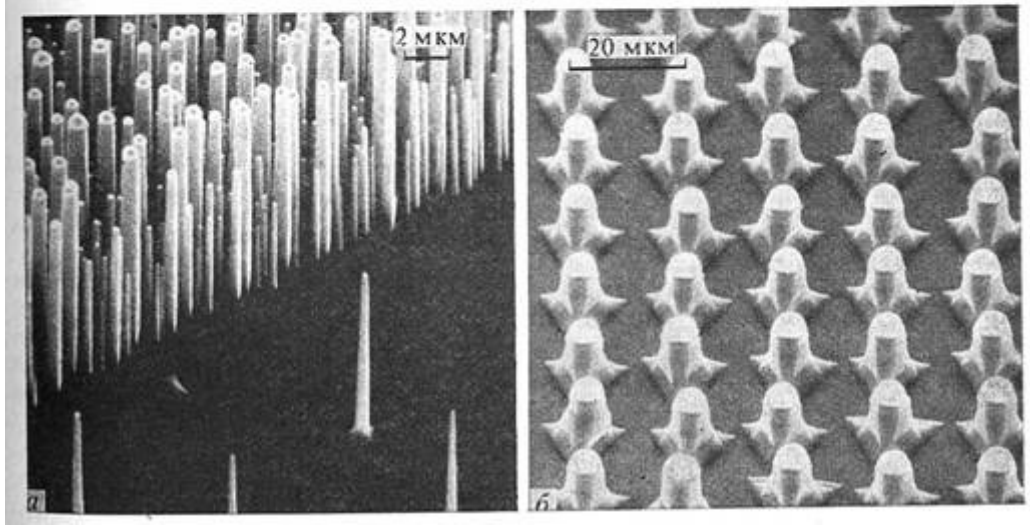
E – самоупорядочение 0D (и 2D!) структур

F – уменьшение размера 1D структур

Рост вискеров (Si/Au, ...)

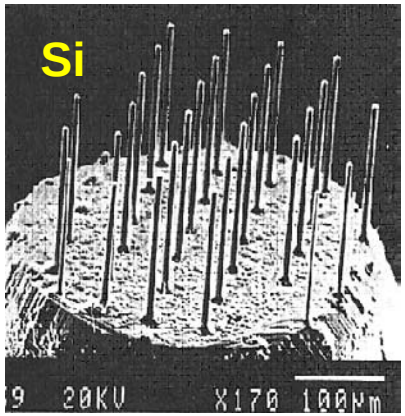






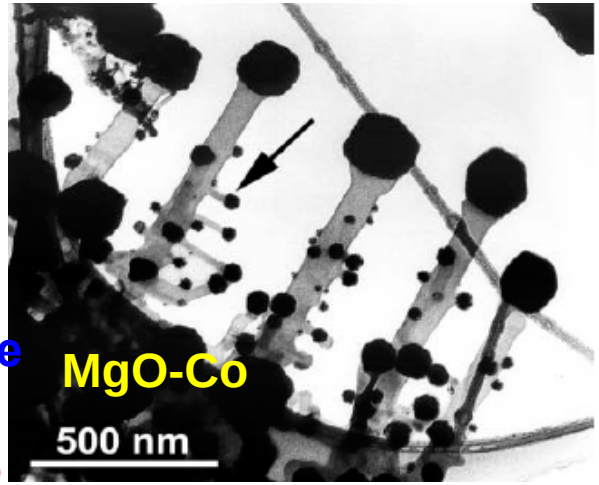
Механизм "Пар-Жидкость-Кристалл":

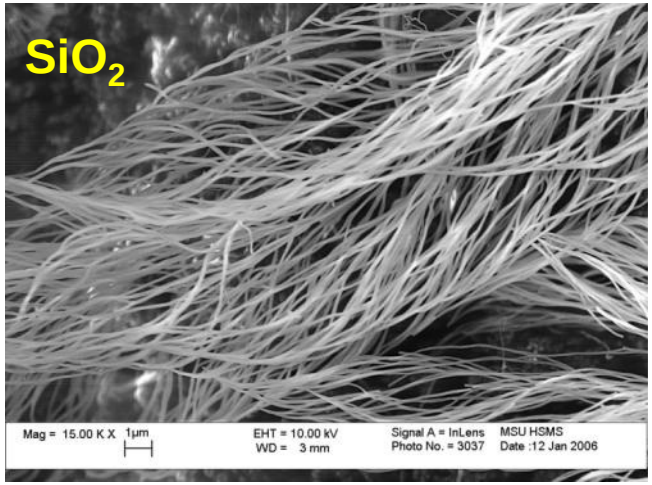
1. капля должна быть жидкой при данных Т и $C_{р.в.}$
2. капля должна смачивать подложку
3. вещество капли не должно в больших концентрациях захватываться кристаллом
4. вещество не должно реагировать с газовой фазой, но должно растворять компоненты для роста кристалла



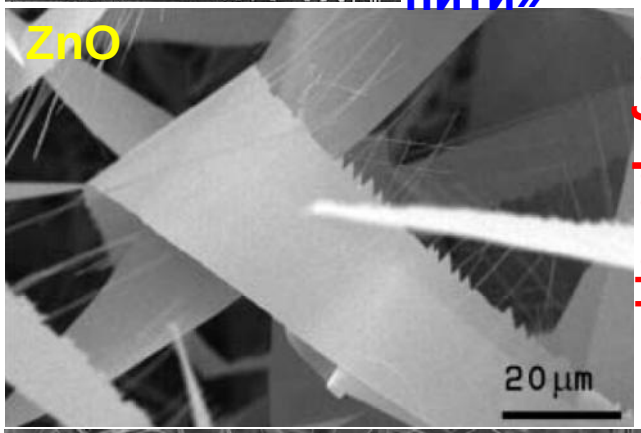
АСМ

«квантовые нити»





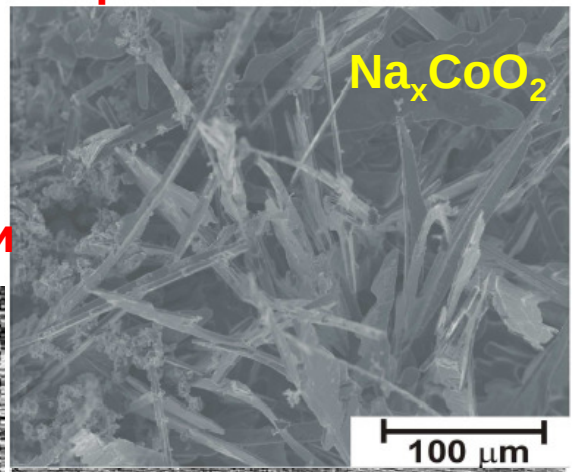
конструкционные материалы



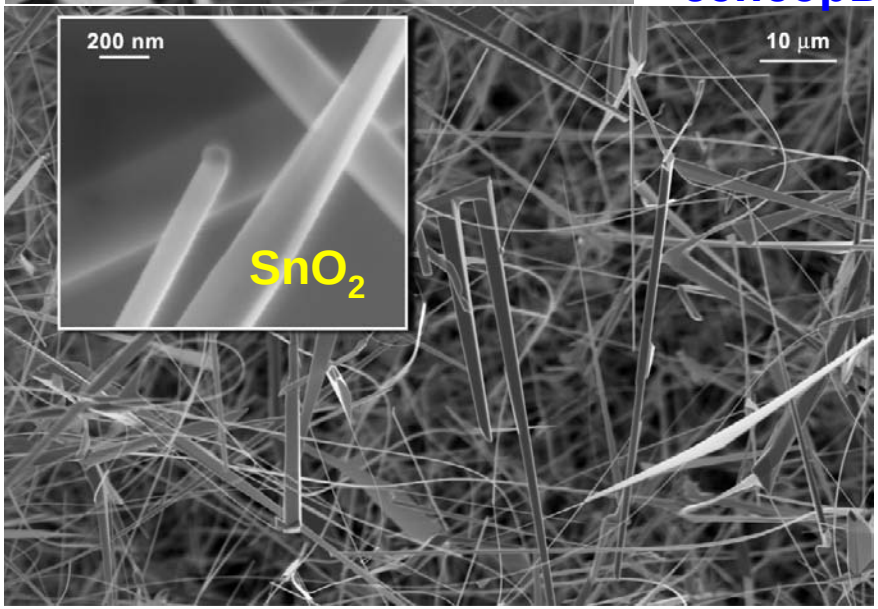
полупроводники

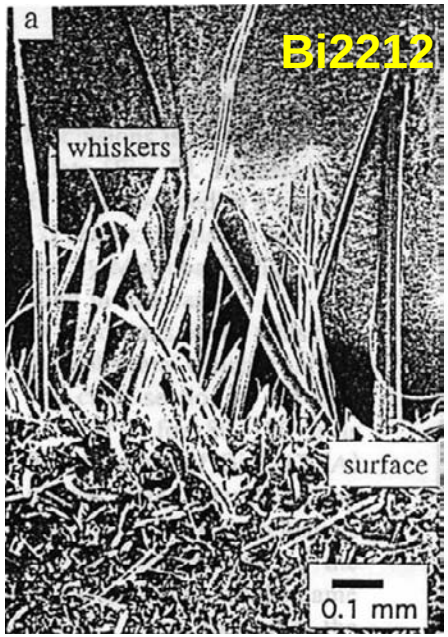
Вискеры

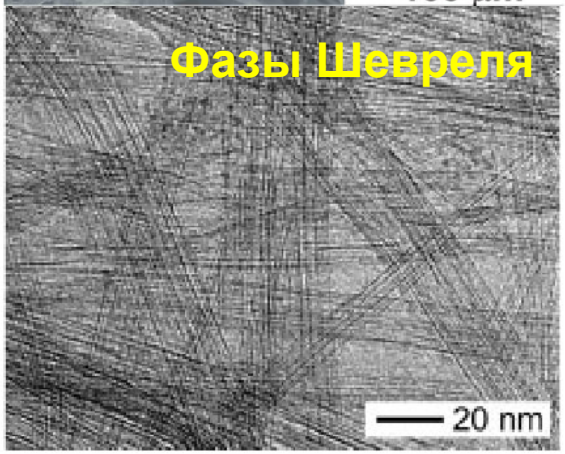
сверхроводники



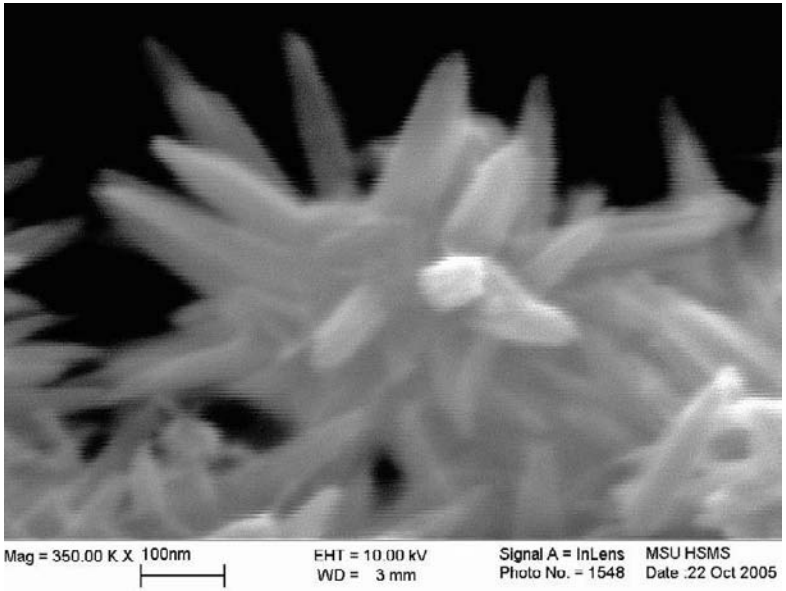
сенсоры



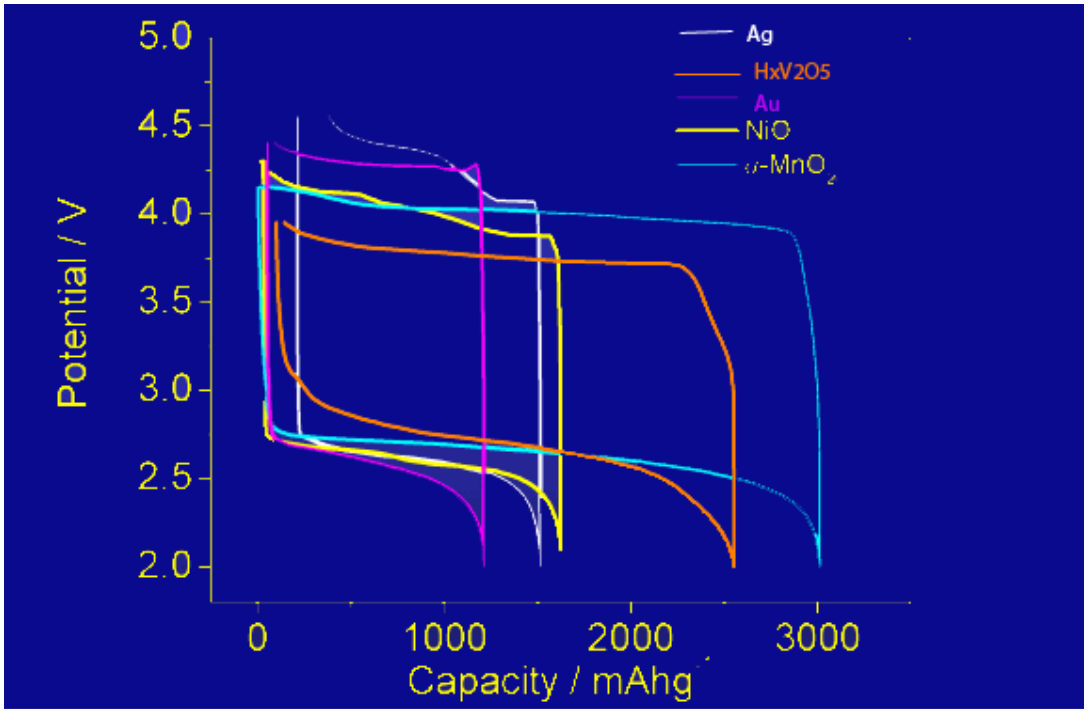




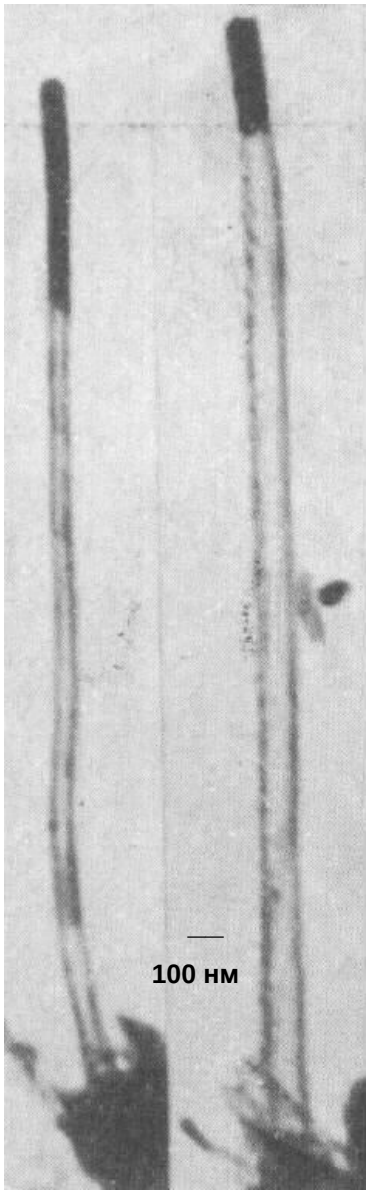
Литий – воздушные аккумуляторы



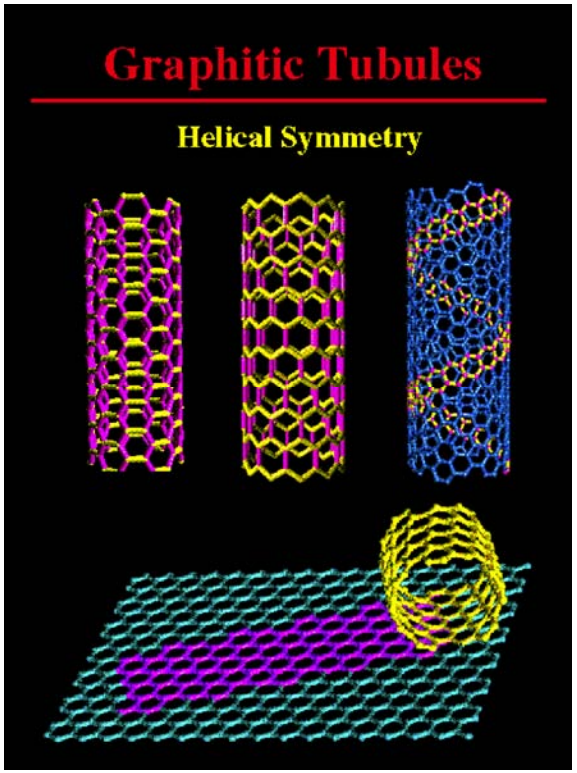
$$2Li + O_2 = Li_2O_2$$



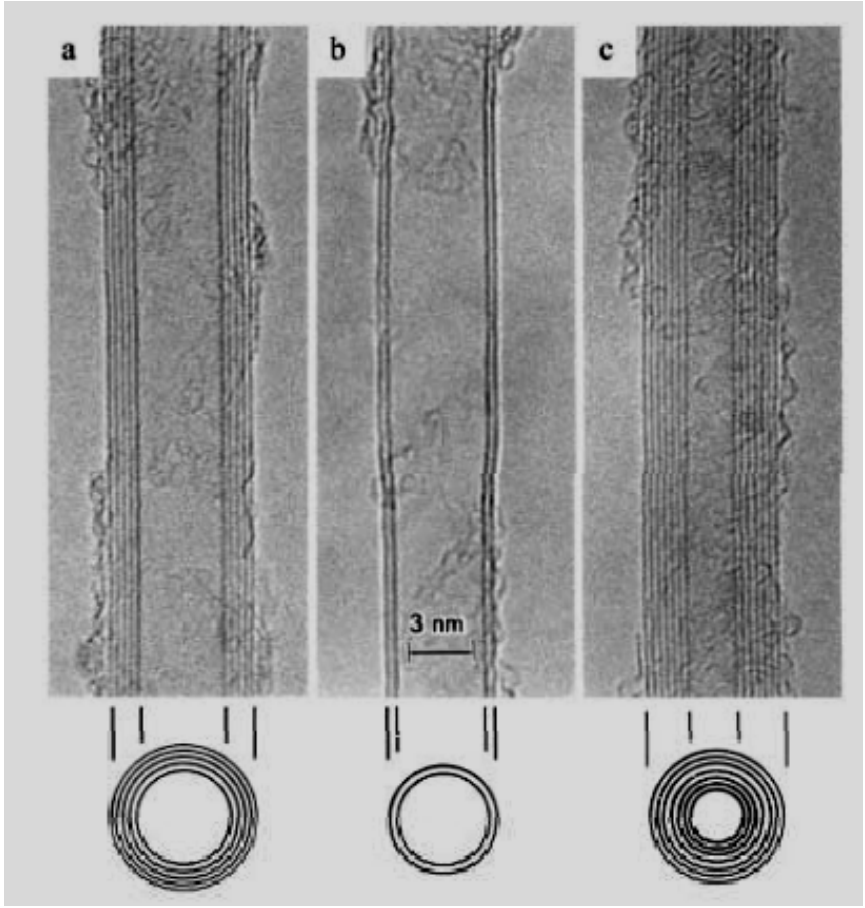
Первые РЭМ наблюдения углеродных нанотрубок



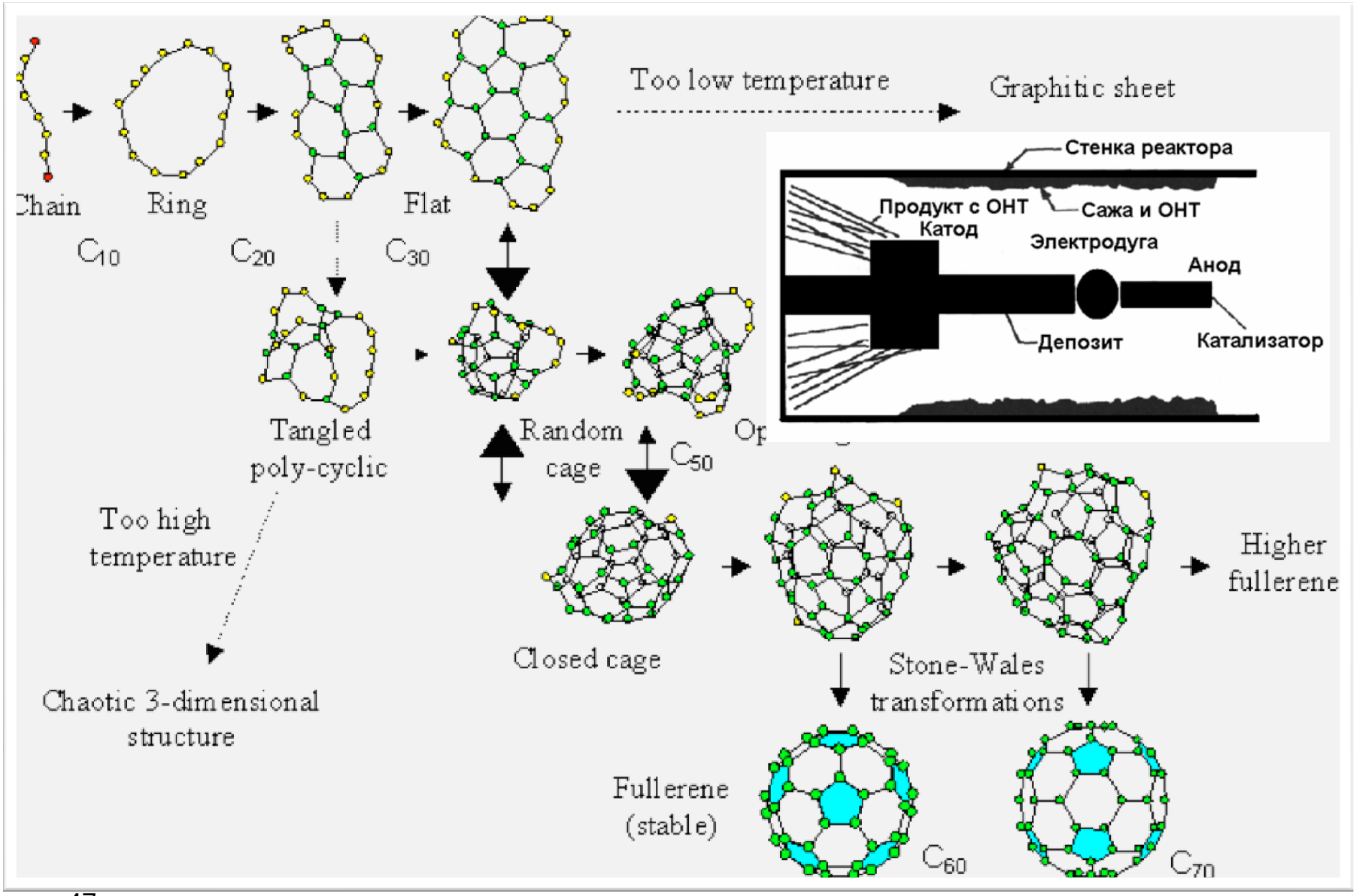
Л.В.Радушкевич, В.М.Лушкинович. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железе ЖФХ (1952)



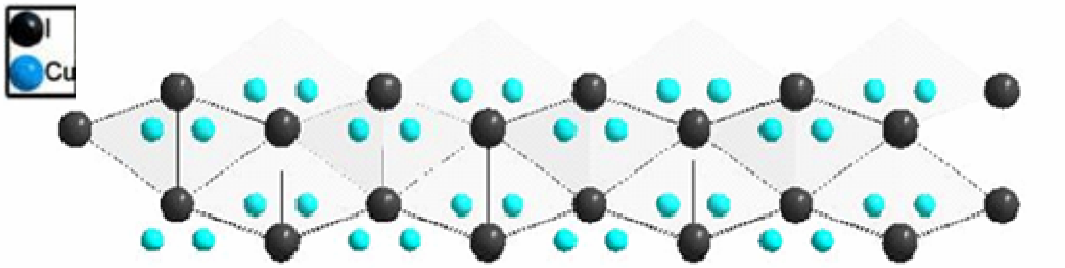
получены CHT<10 нм, метод CVD (Oberlin, M. Endo, T. Koyama. J. Cryst. Growth 32, 335 (1976)).

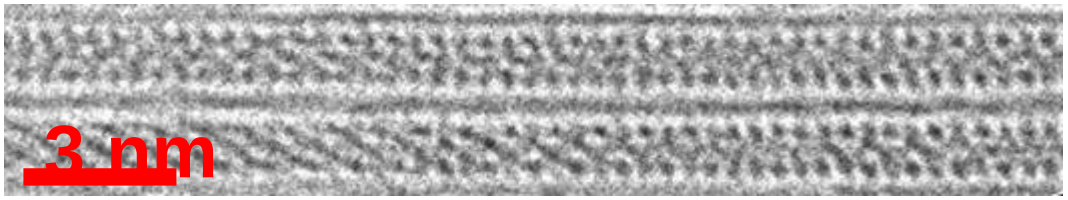


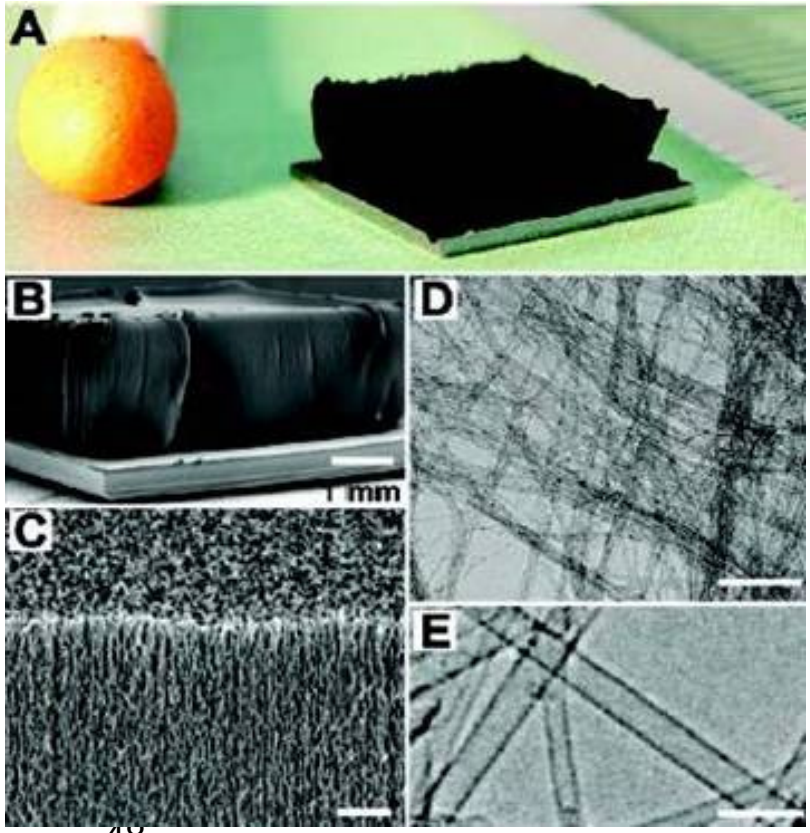
ТЕМ наблюдение J.Iijima (Nature,1991) коаксиальных многостенных нанотруб (катод осадок в угл дуге) различными внутренними и внутренними диаметрами и числом оболочек с различной хиральностью

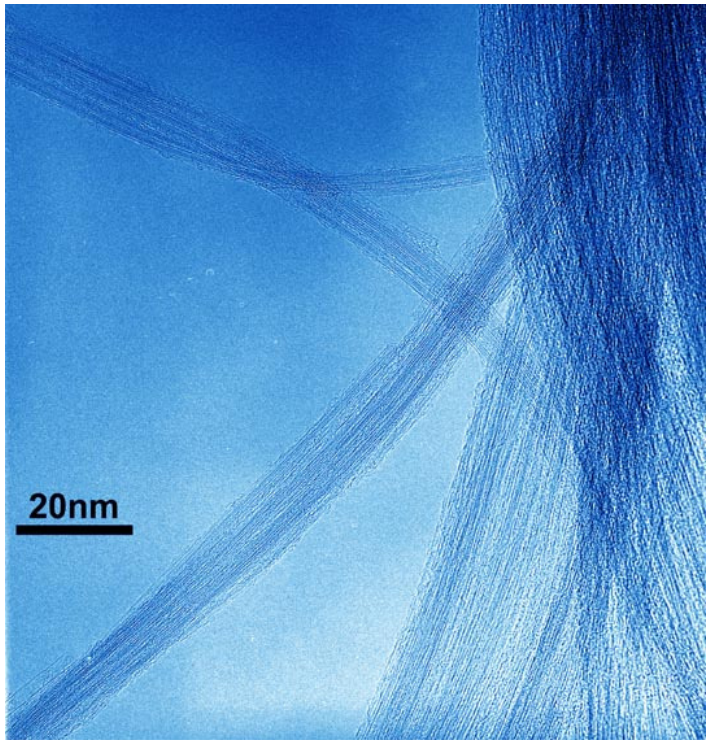

Chain
Ring
Flat
C10
C20
C30
Too low temperature
Graphitic sheet
Стенка реактора
Продукт с ОНТ
Катод
Сажа и ОНТ
Электродуга
Анод
Депозит
Катализатор
Tangled poly-cyclic
Random cage
C50
Too high temperature
Chaotic 3-dimensional structure
Closed cage
Stone-Wales transformations
Higher fullerene
Fullerene (stable)
C60
C70

Углеродные нанотрубки

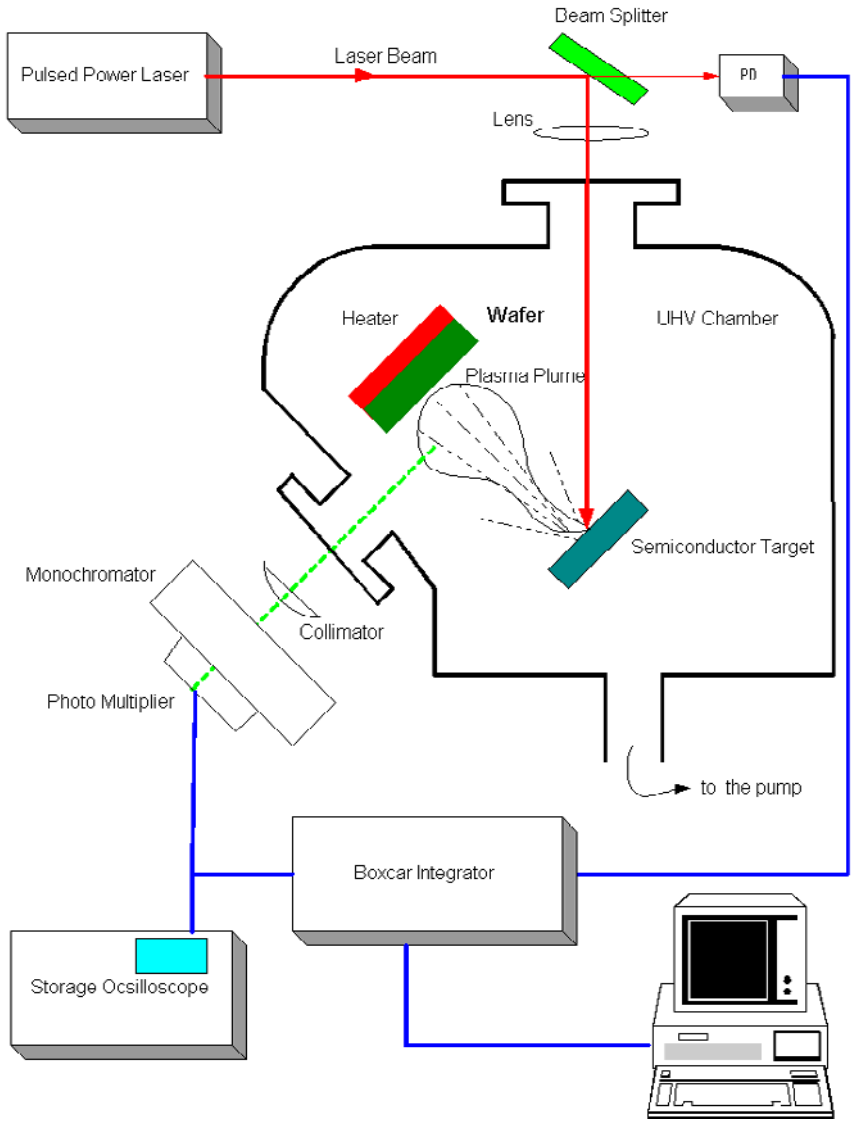








Физические методы осаждения



- лазерное напыление
- молекулярные пучки
- магнетронное напыление..

Требования:

-высокий вакуум

-высокий расход энергии

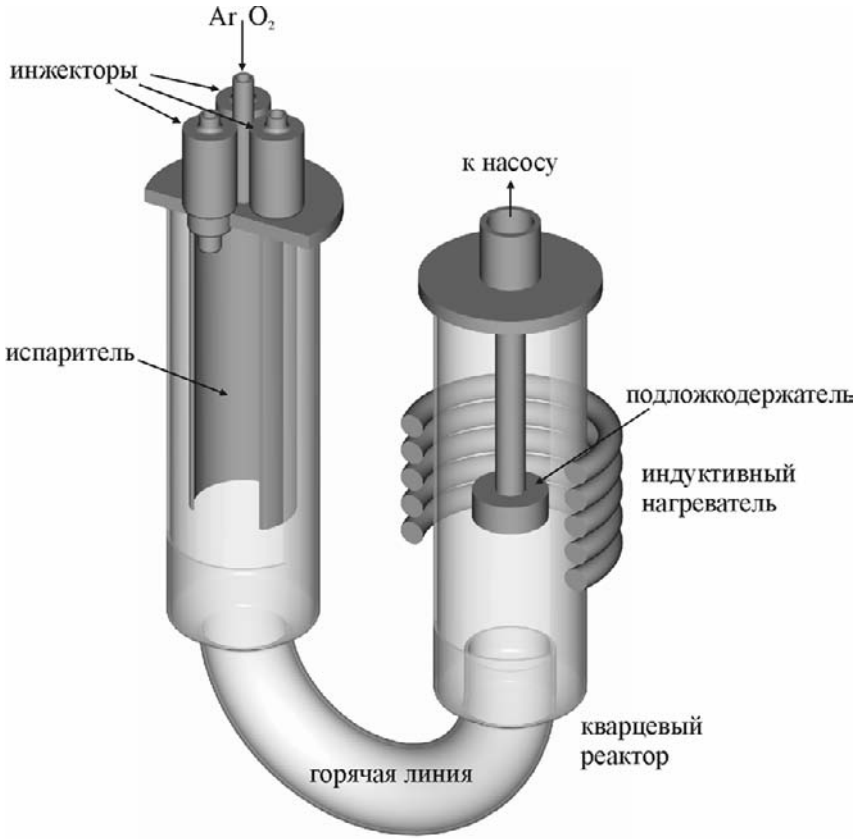
-сложность и дороговизна оборудования

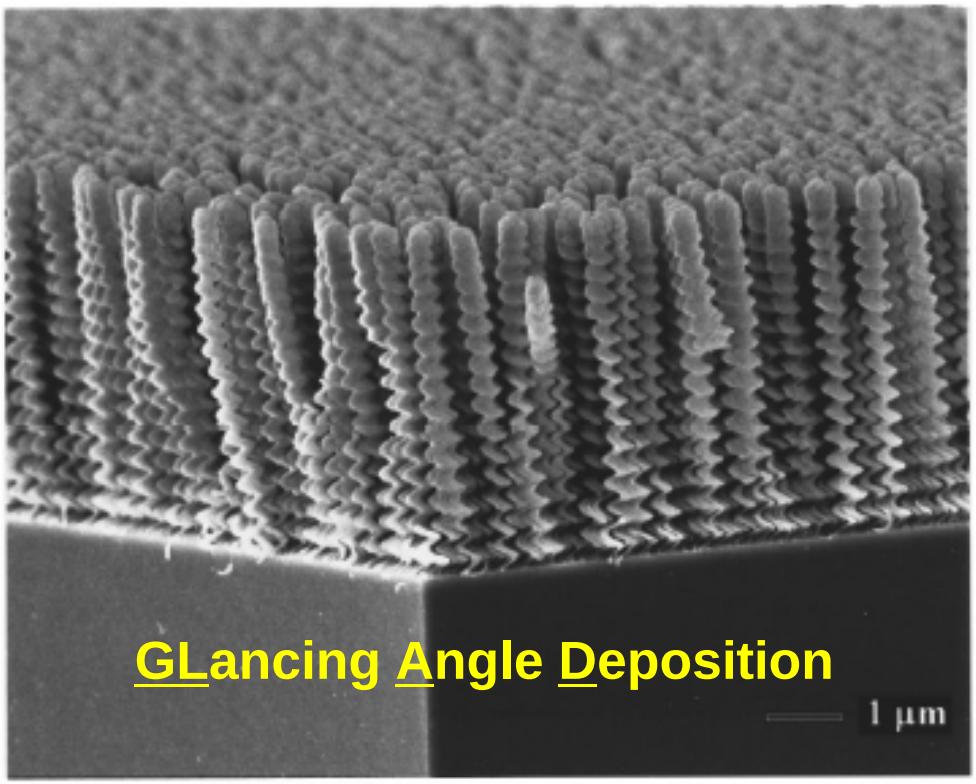
-высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология

-ограниченные возможность масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса

послойная сборка (гетеро)структур, структурный дизайн

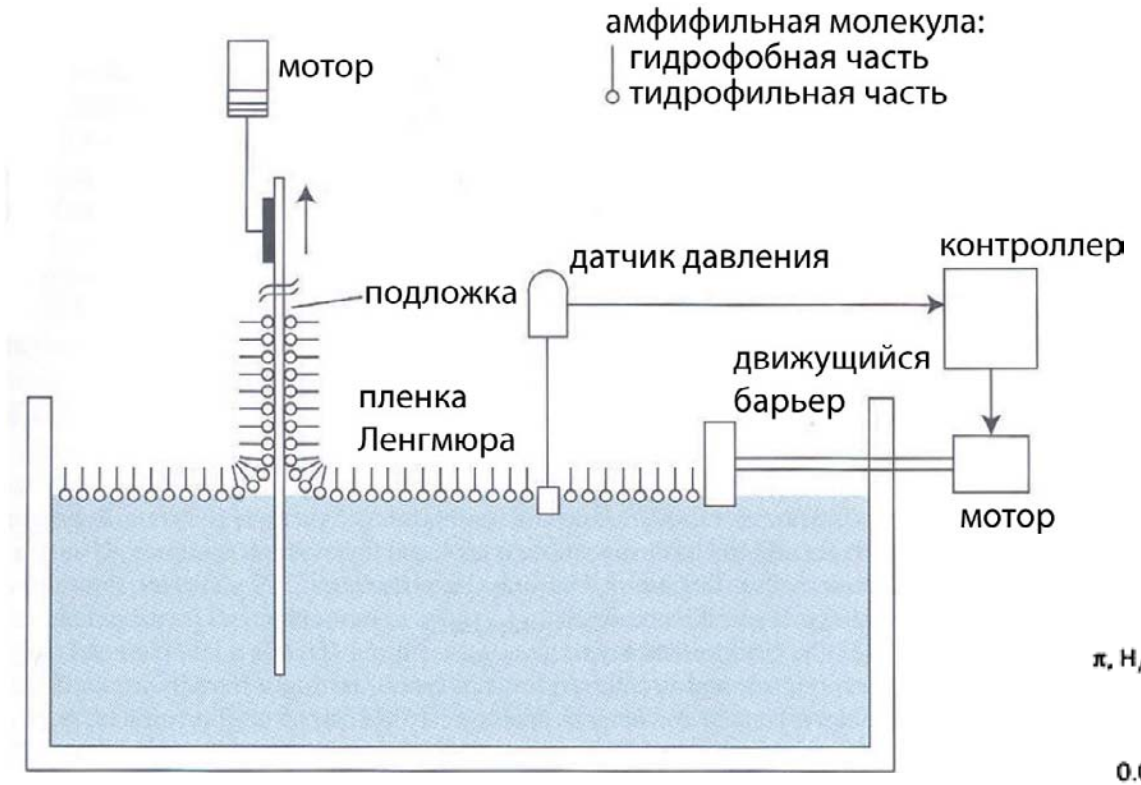
Химическое осаждение (CVD)

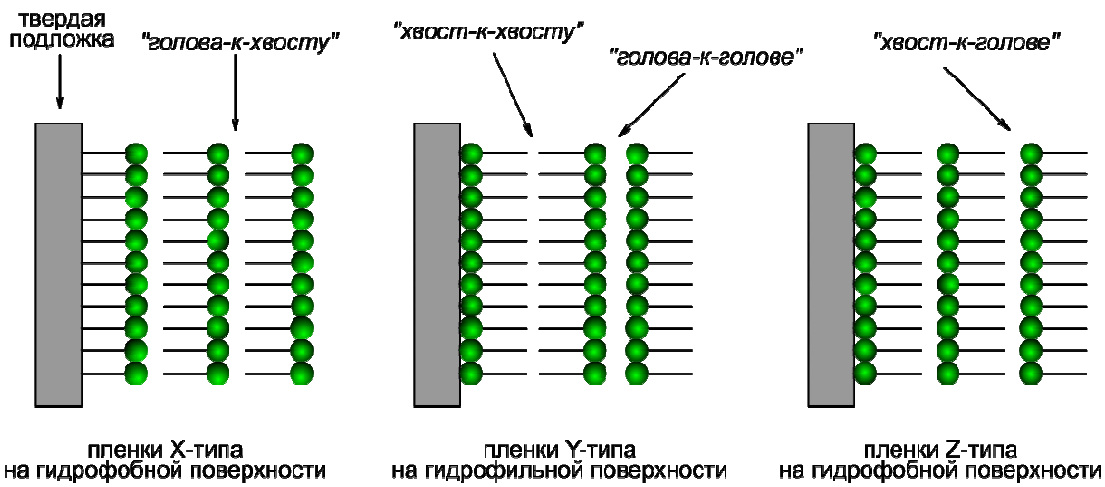


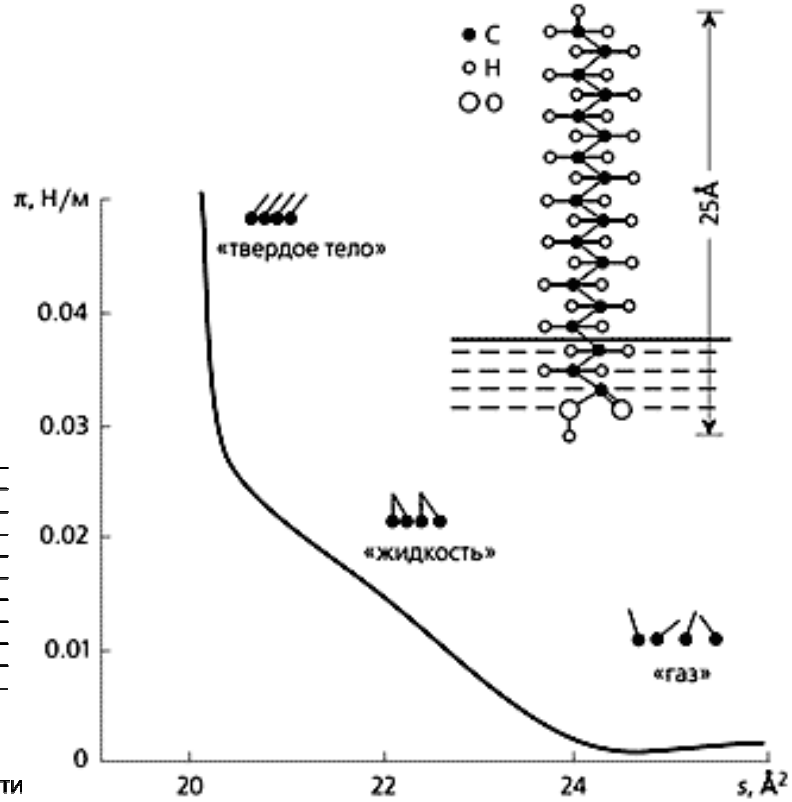


Синтез летучих прекурсоров - **Испарение** (*контроль состава пара*) – **Транспорт** *(выбор газа-носителя и контроль его распределения в реакторе)* – **Осаждение** (*контроль T, pO_2, pCO_2, скорости осаждения*)

Лэнгмюр-Блоджетт







Нужно ли механическое оперирование отдельными нанообъектами?

Поатомная сборка: АСМ+220В+много лет +$

Сканирующая зондовая микроскопия

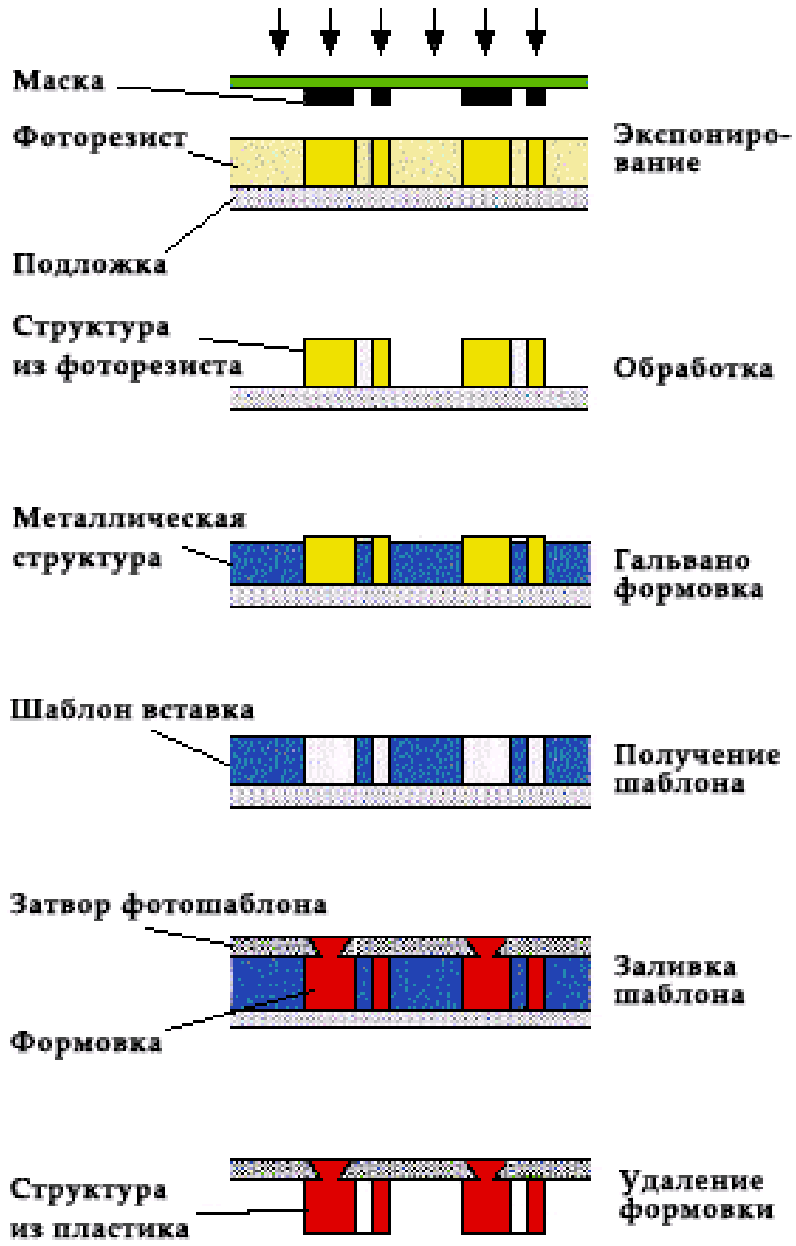
Искусственная сборка на молекулярном уровне <u>практически невозможна</u>

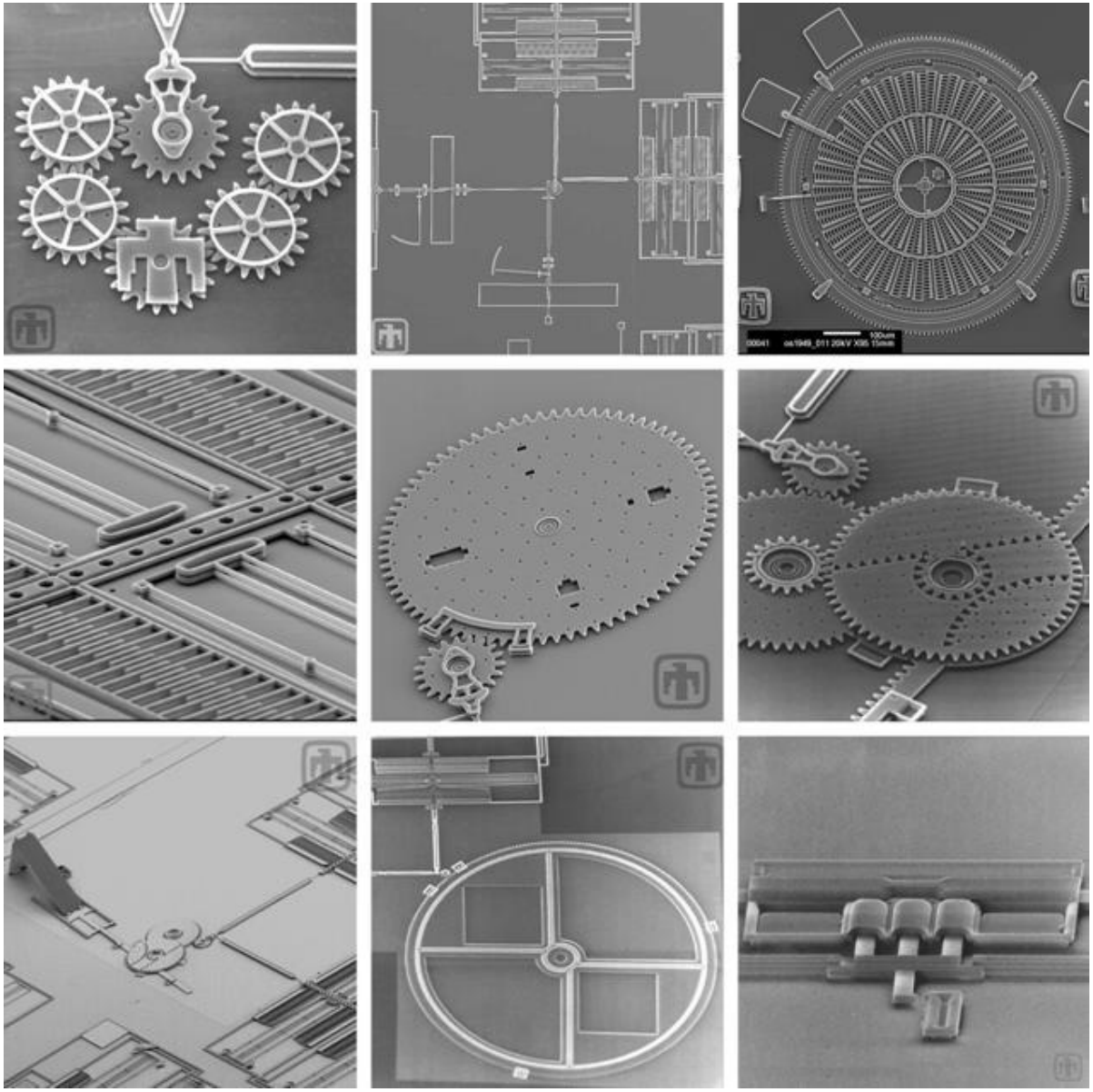
Лучший вариант: самосборка и самоорганизация!

История одного заключенного

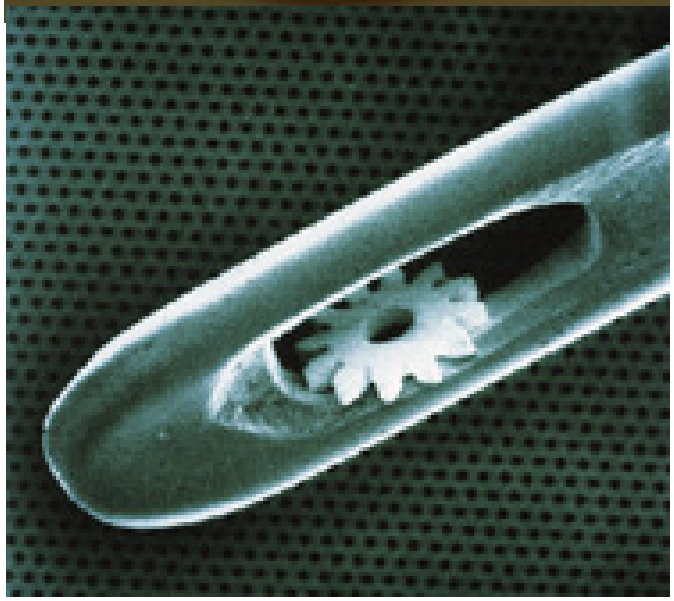
Arnold Schiller, convicted forger, hand carved a miniature of The Lord's Prayer on the head of a gold pin while in Sing-Sing prison.
http://www.anomalies-unlimited.com/Prayer.html

MicroElectroMechanicSystems

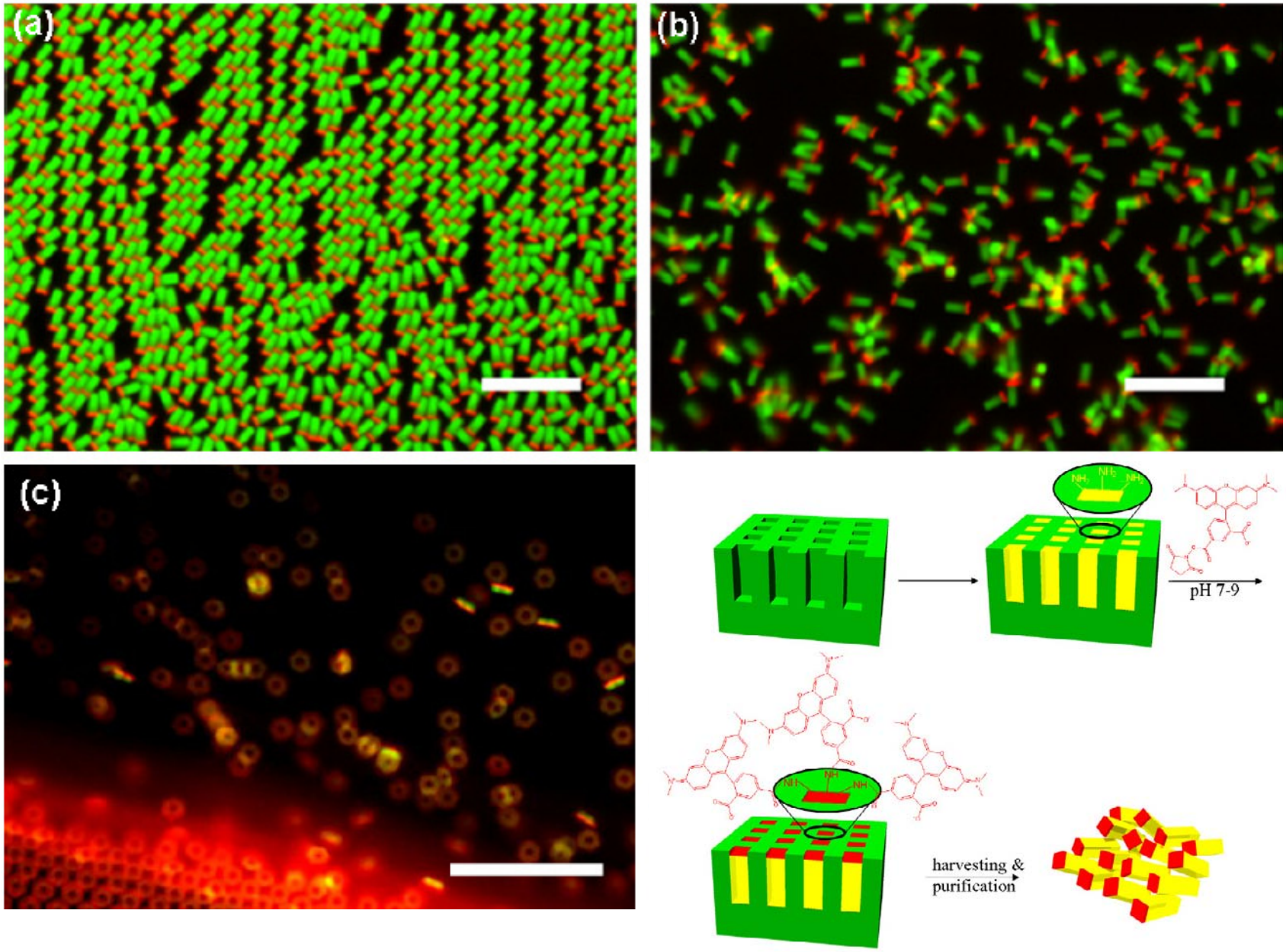




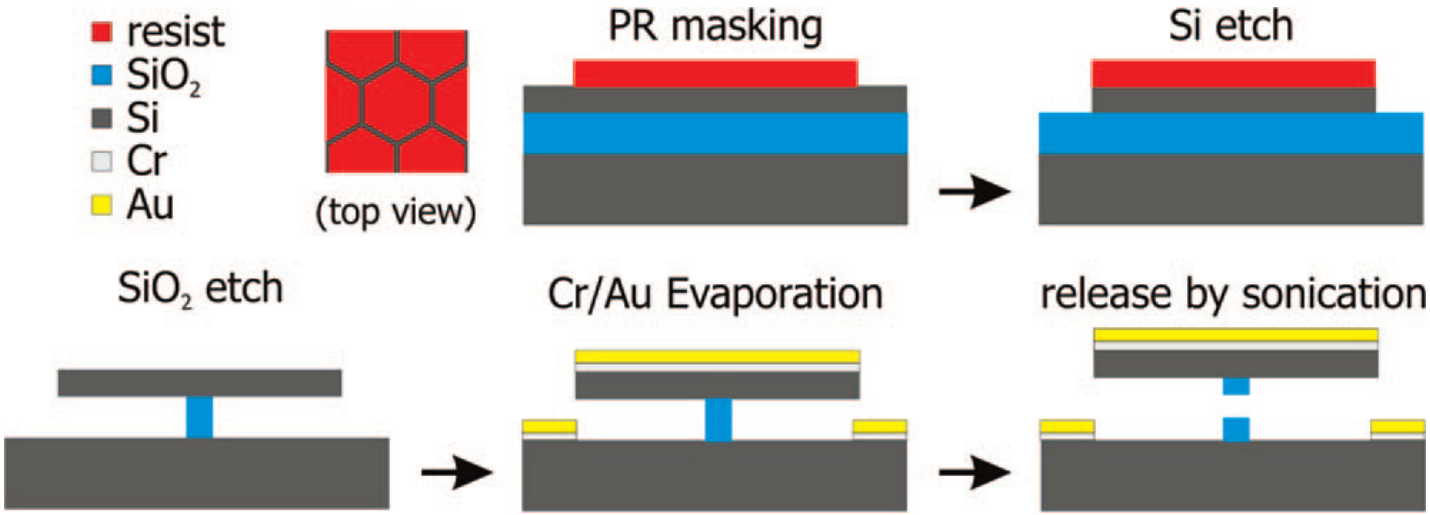
(http://www.mems.sandia.gov)
IN GOD WE TRUST
LIBERTY
2001
D

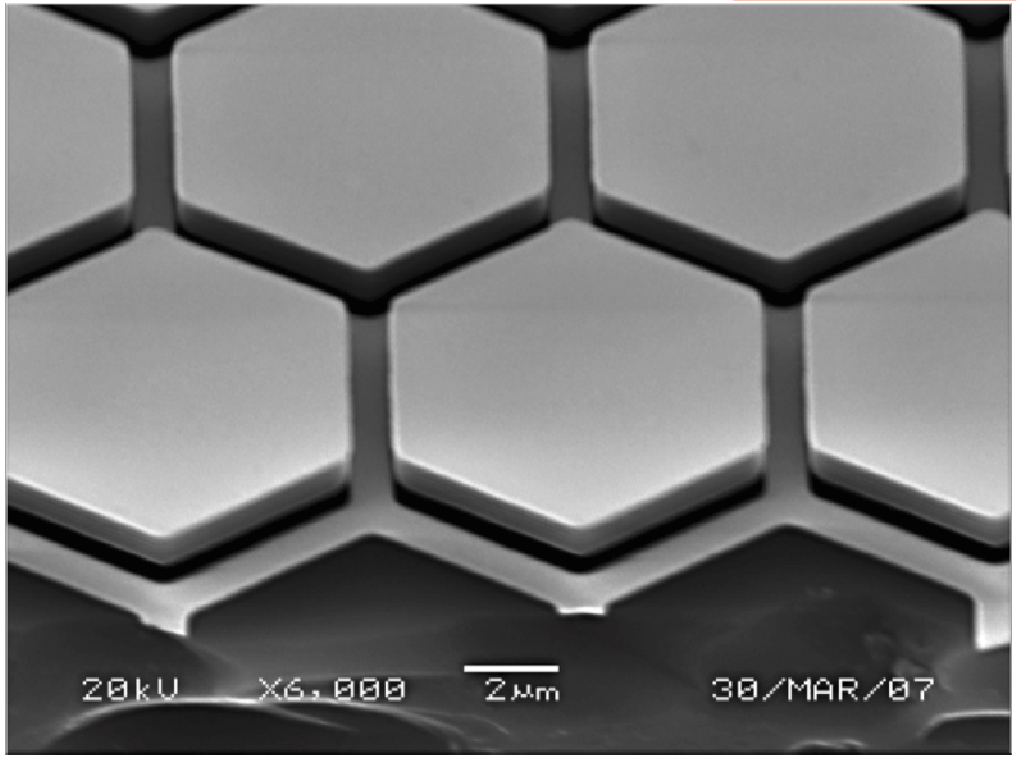


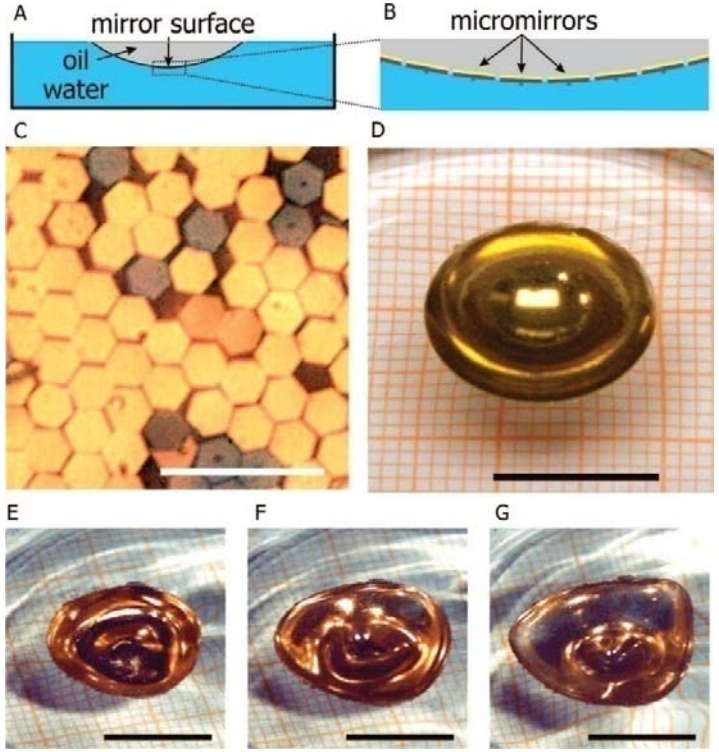
Литография и модифицирование



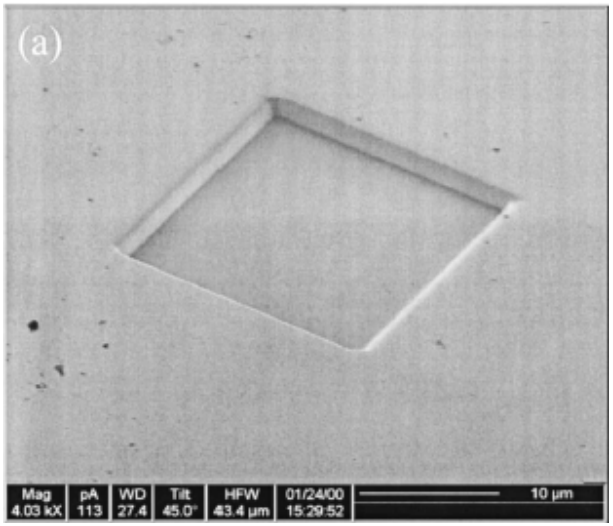
Кривое зеркало из микрозеркал



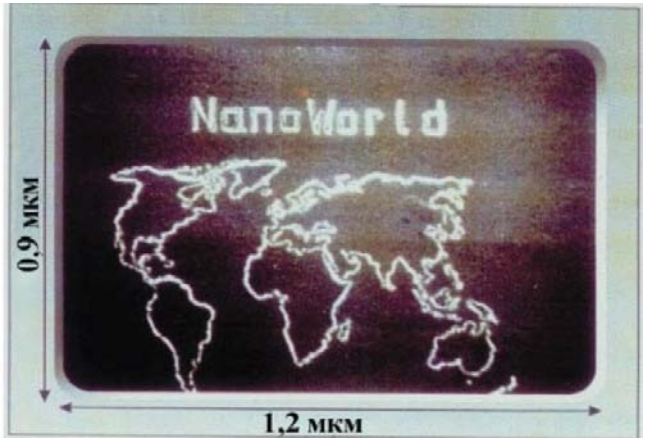


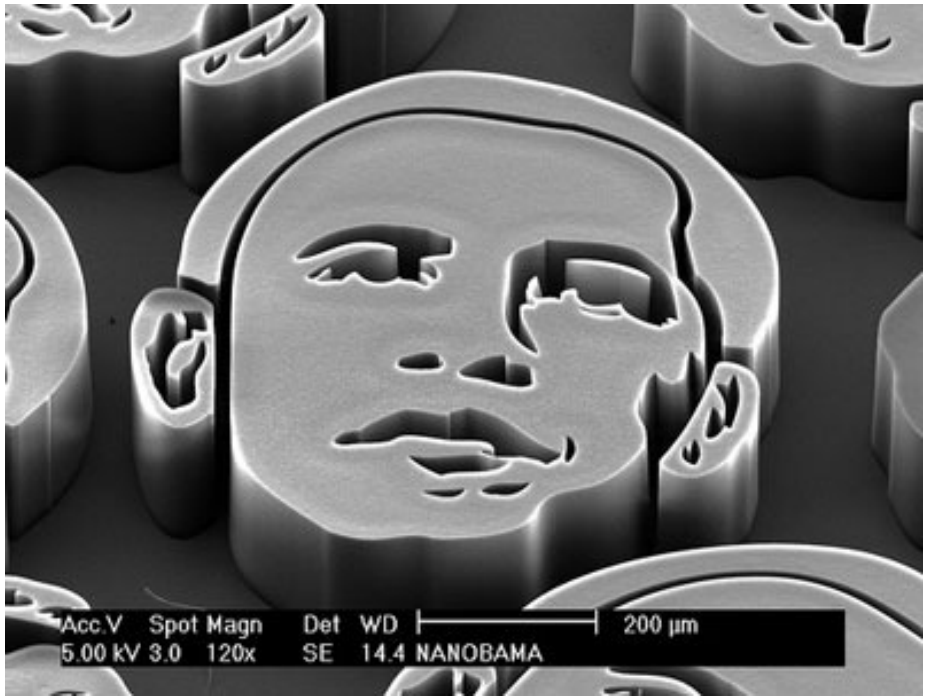


Литография фокусированным пучком заряженных частиц



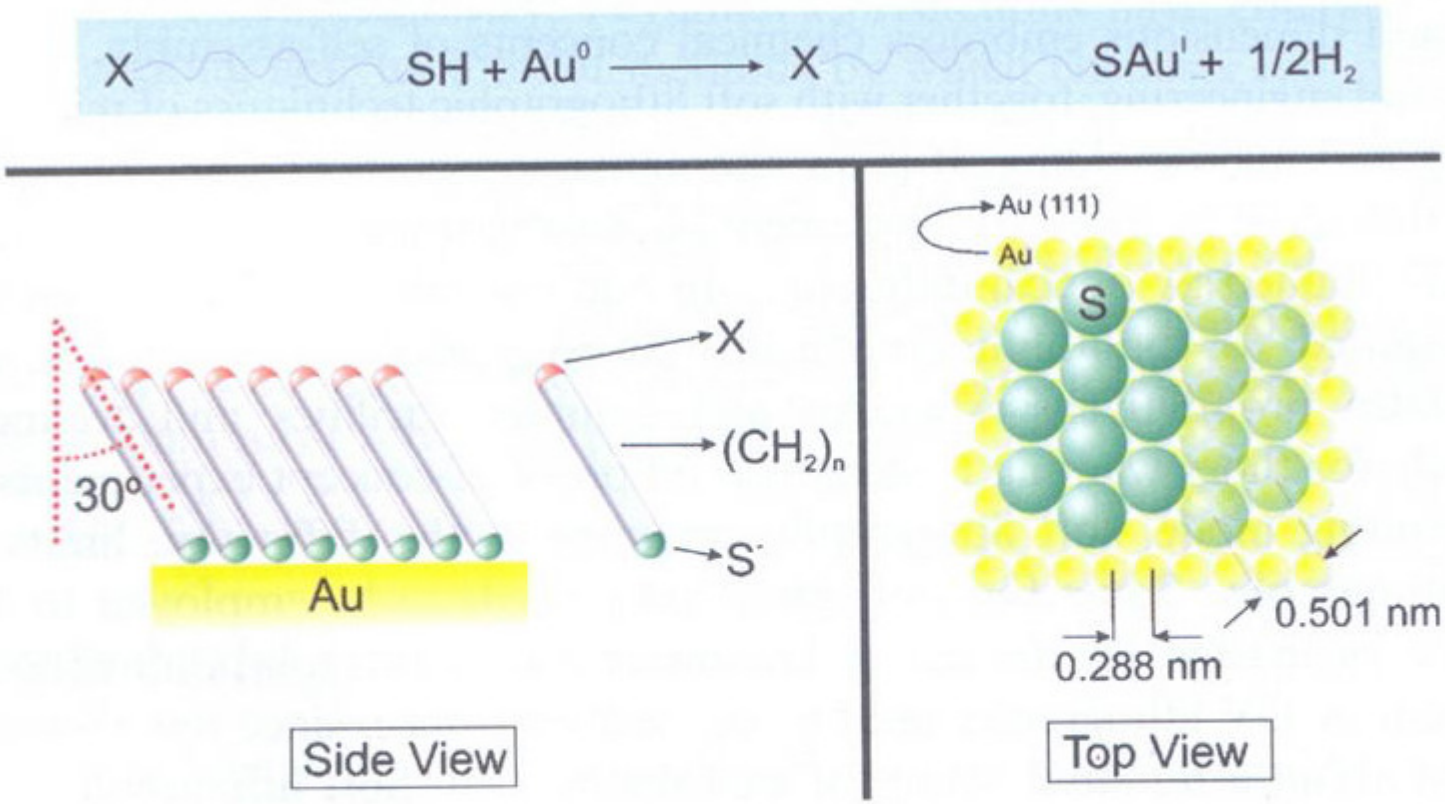
Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного (а – вытравливание подложки ионами) и электронного (б - разложение хлорида алюминия) пучка.



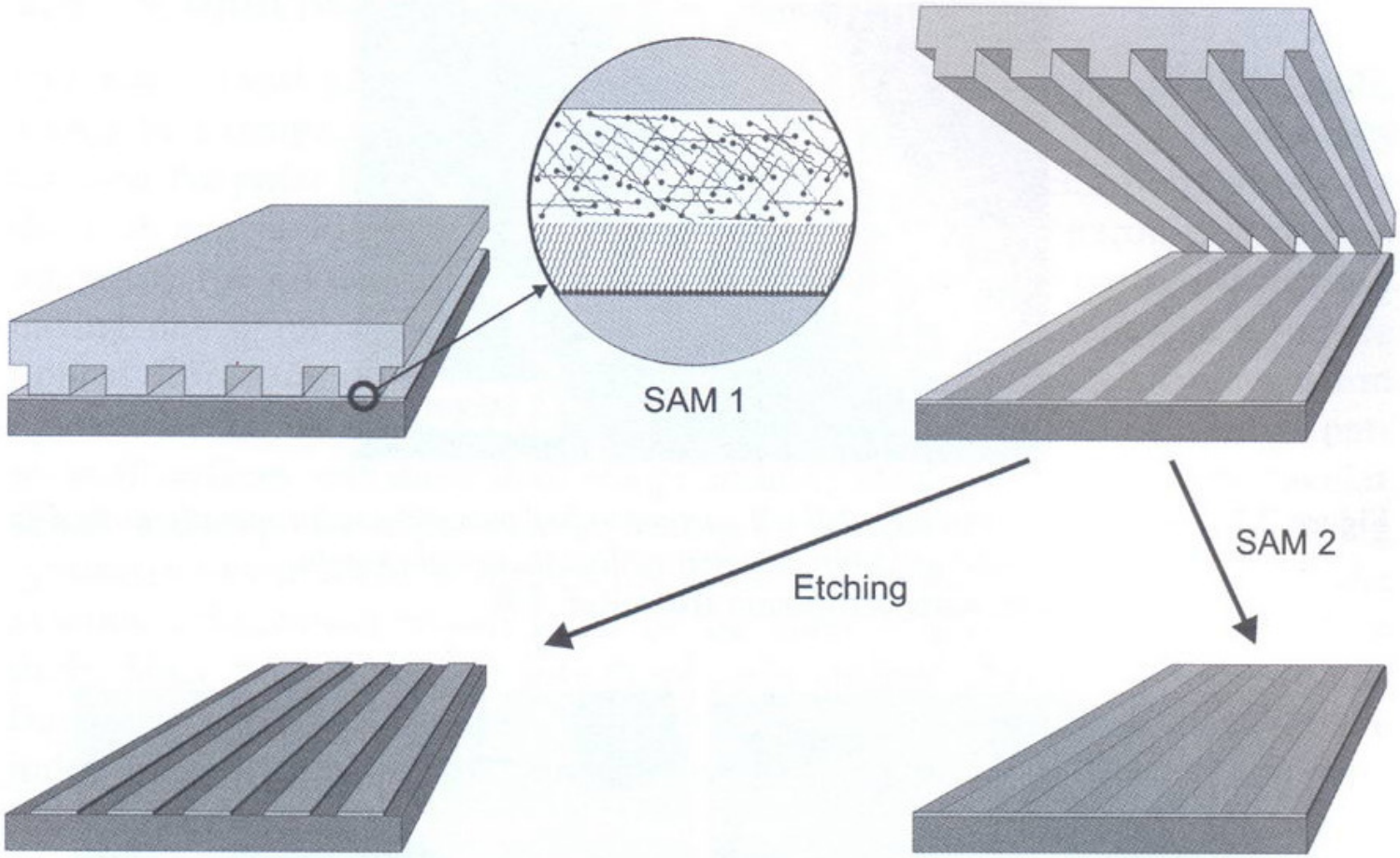


Лучший в России FIB будет доступен в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН

SAM

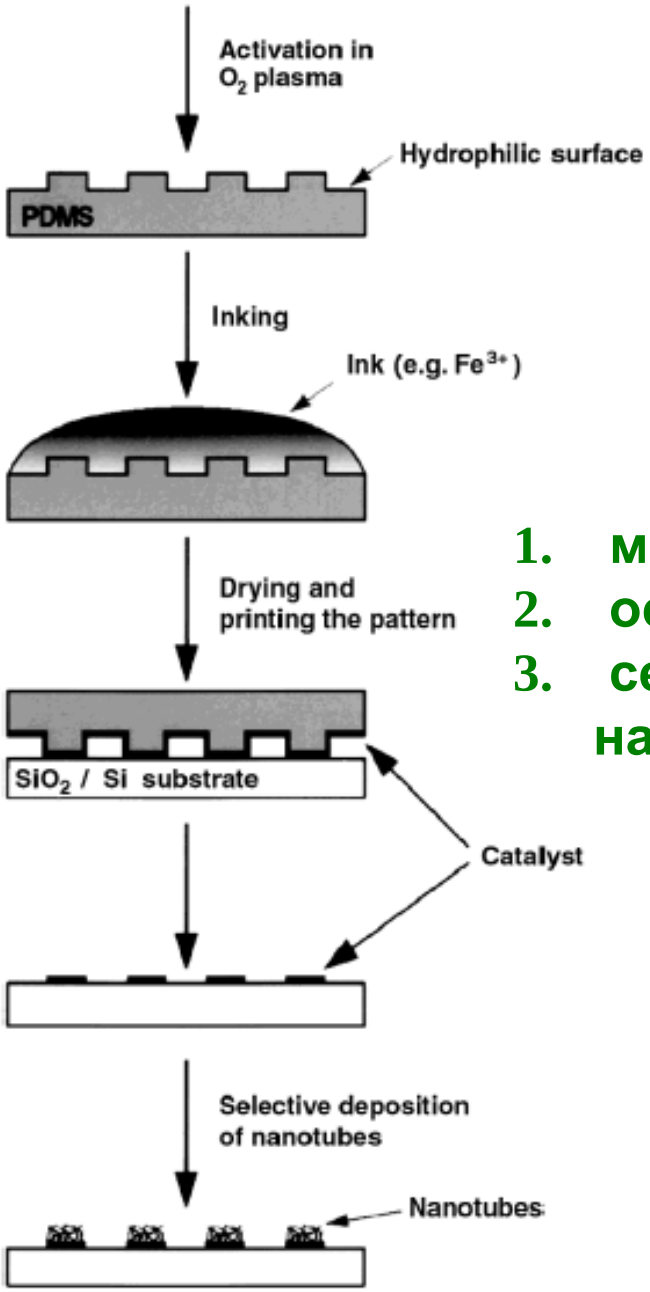


Chemical reaction occurring during the formation of thiol self-assembled monolayers on gold (top). A side view shows SAM molecules are not standing straight up but are tilted about 30°. Sulfur atoms occupy threefold sites on the Au (111) surface, resulting in a highly ordered close-packed monolayer.



Principles of microcontact printing with alkanethiols. A printed long chain thiol, SAM 1, forms an ordered surface layer; the unmodified regions can be either etched or modified with a different thiol, SAM 2.

«Мягкая» литография



1. микропечать
2. островки катализатора
3. селективное осаждение нанотрубок

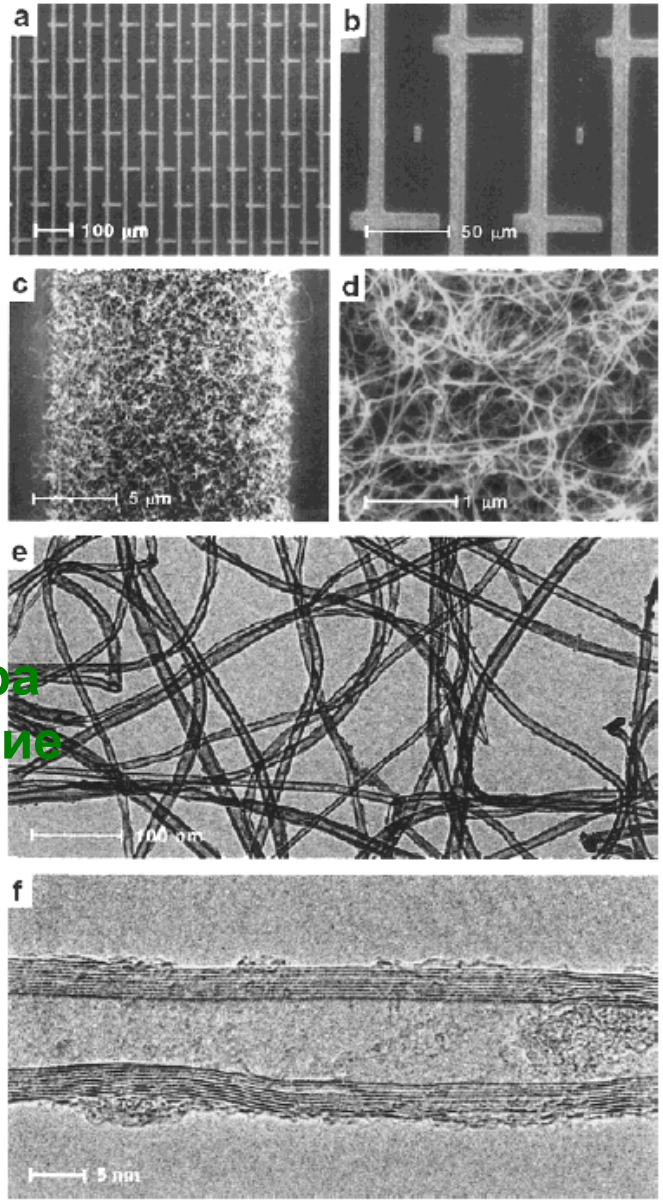
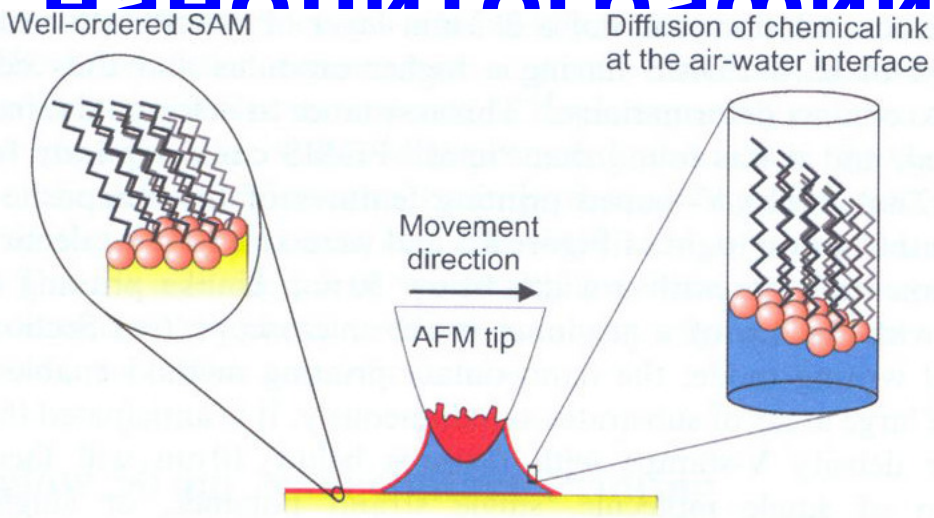


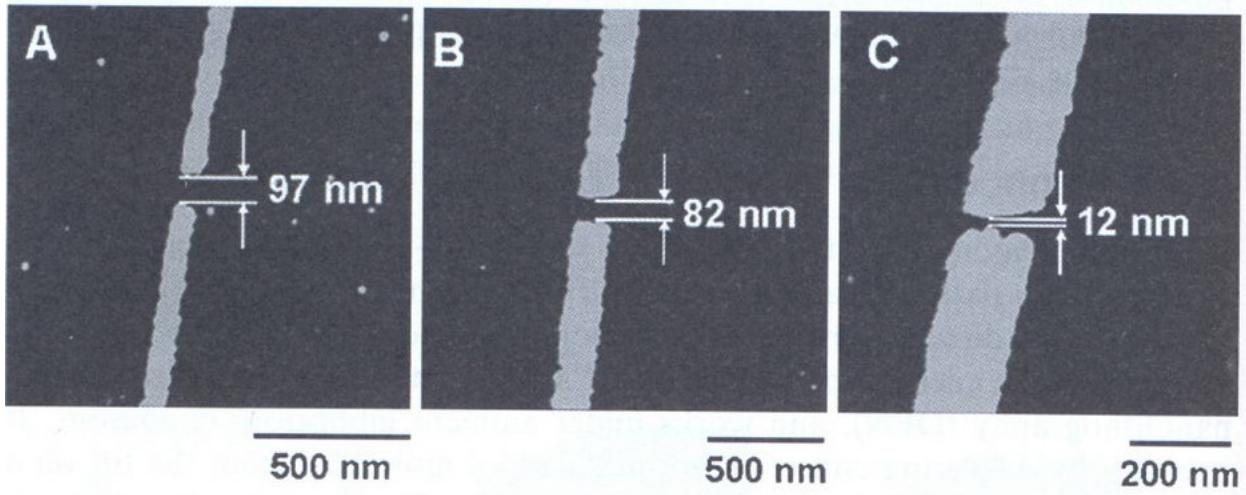
Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a–d) of a surface with patterned carbon nanotubes at different scales and high-resolution transmission electron microscopy images (e,f) of the nanotubes. The substrate was prepared according to the procedures described in the experimental section with an ink concentration of 100 mM Fe^{3+}.

Принцип Dip-pen-нанолитографии



Principle behind DPN.

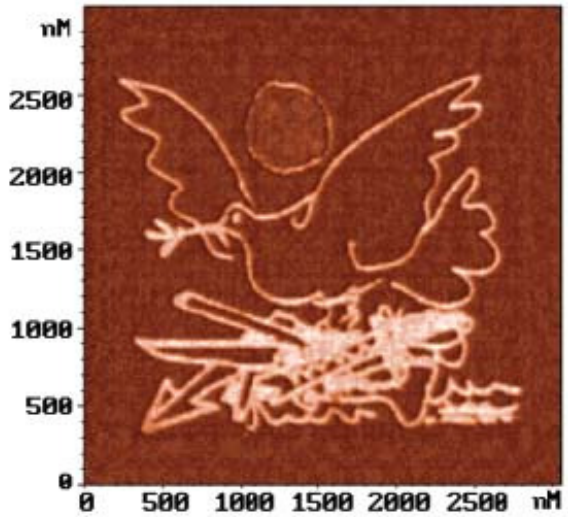
Перенос монослоя с нанокаплей



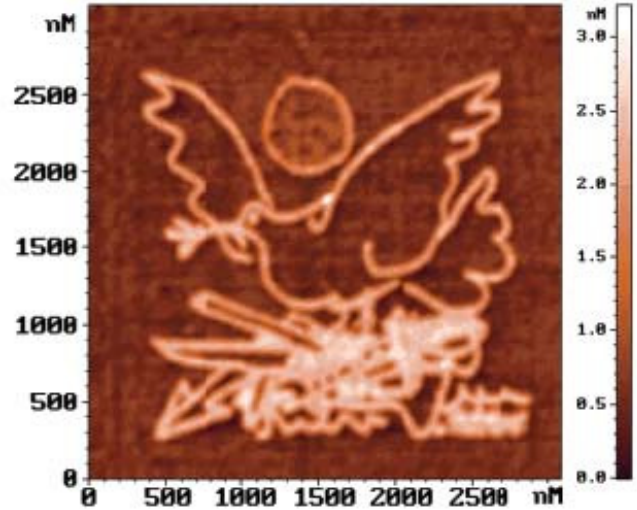
Nanolines with nanogaps made by DPN.

World Without Weapons

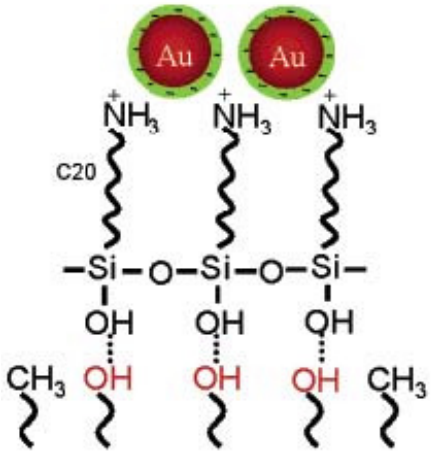
P. Picasso, 1962

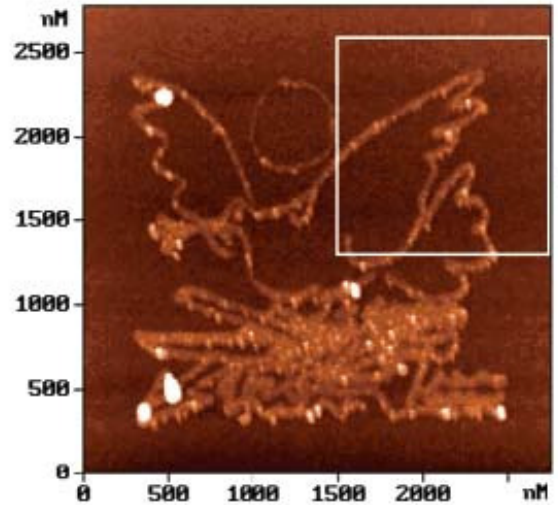


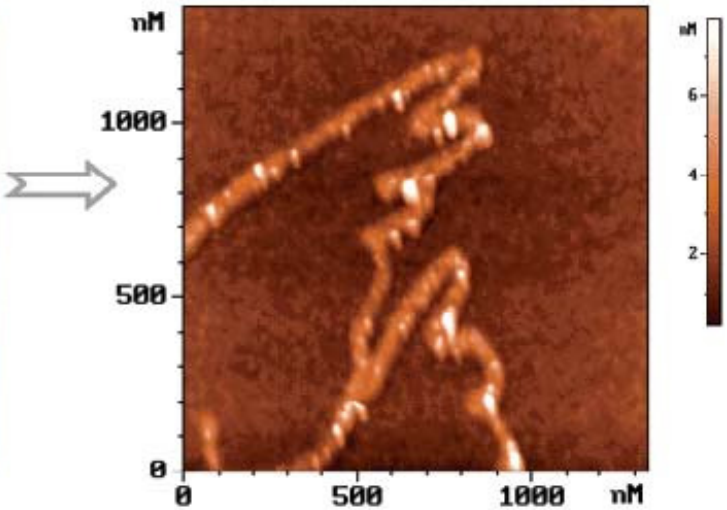
Friction (monolayer)



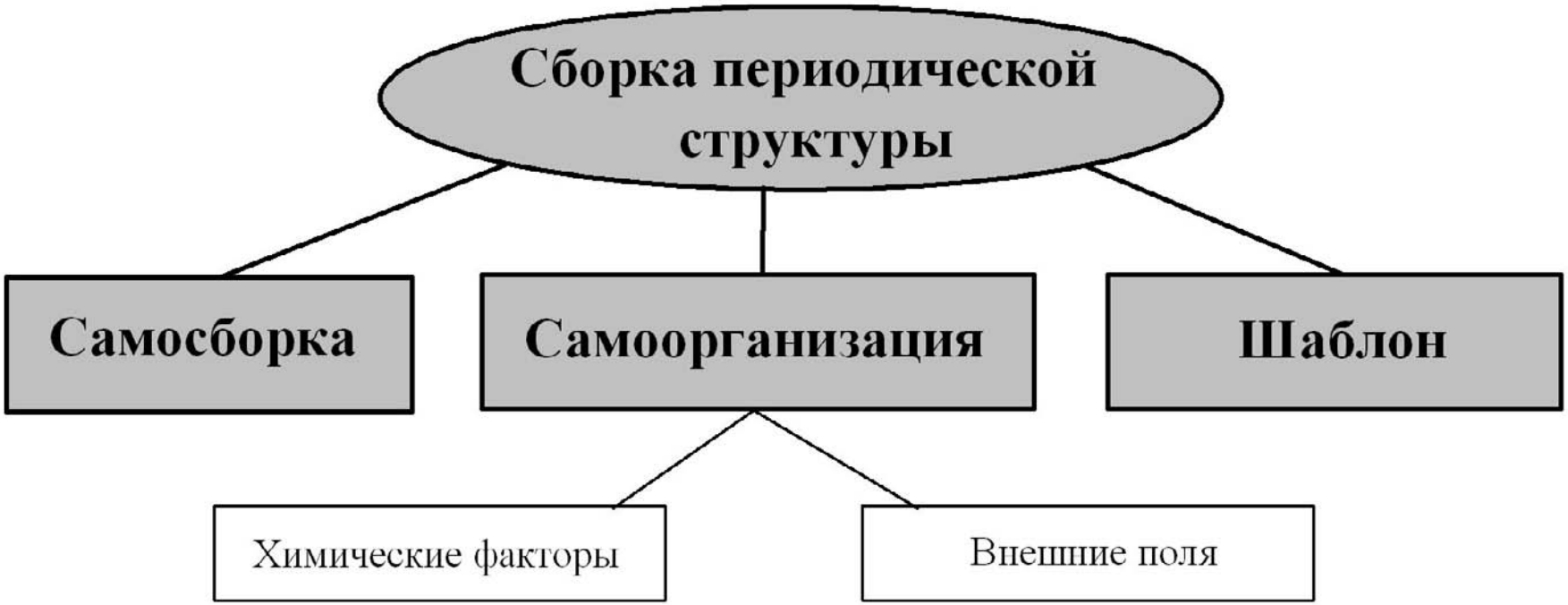
Topography (bilayer)





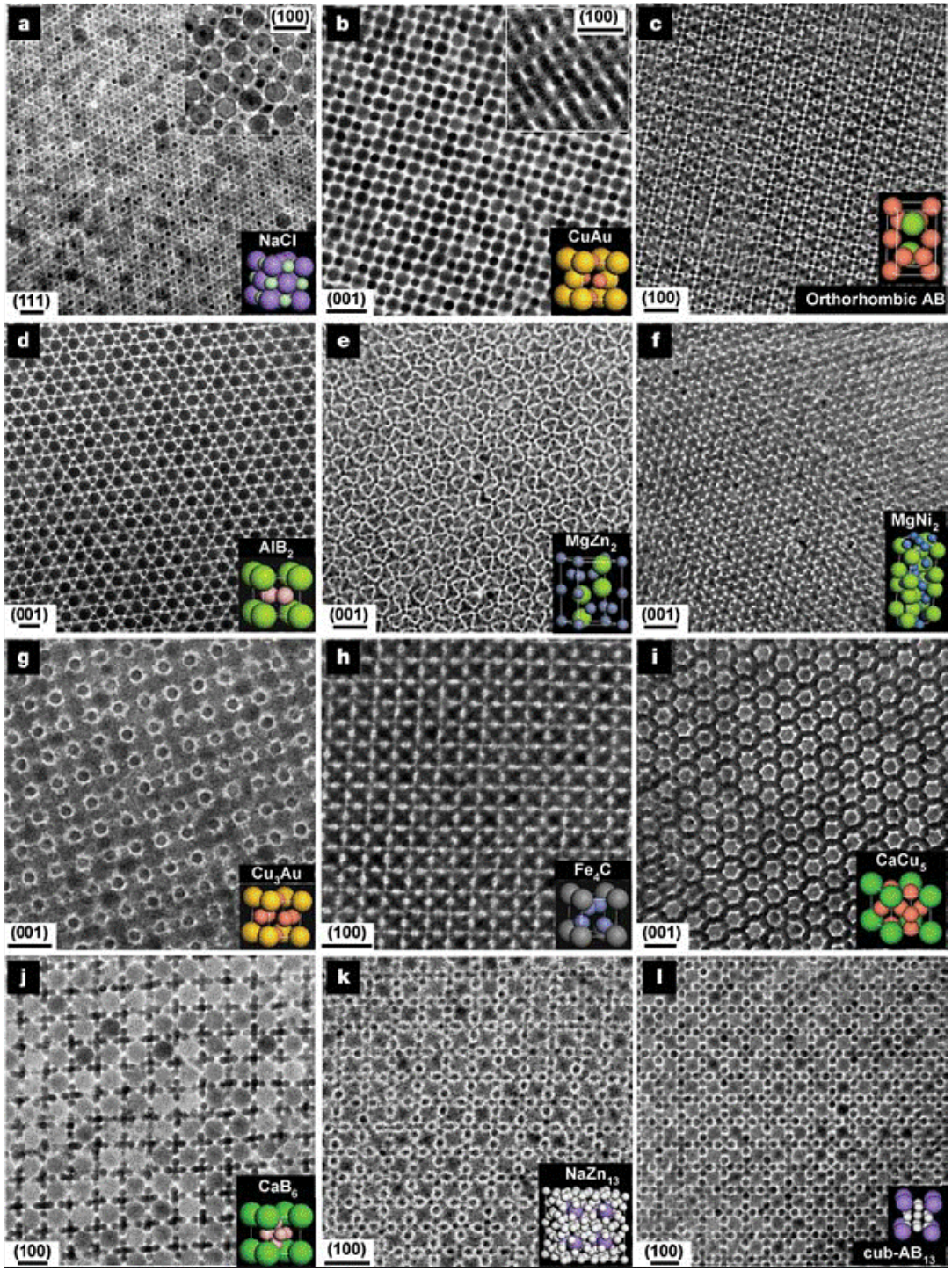


Topography (colloidal gold pattern)

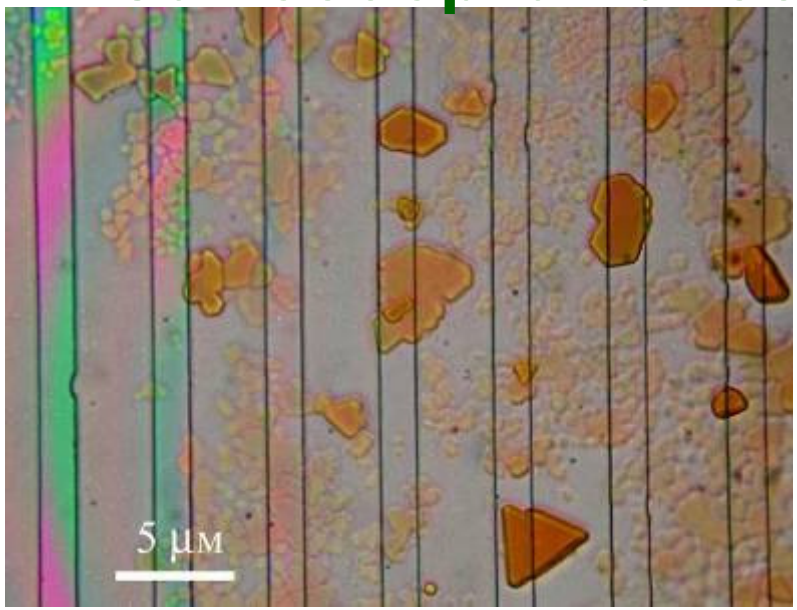


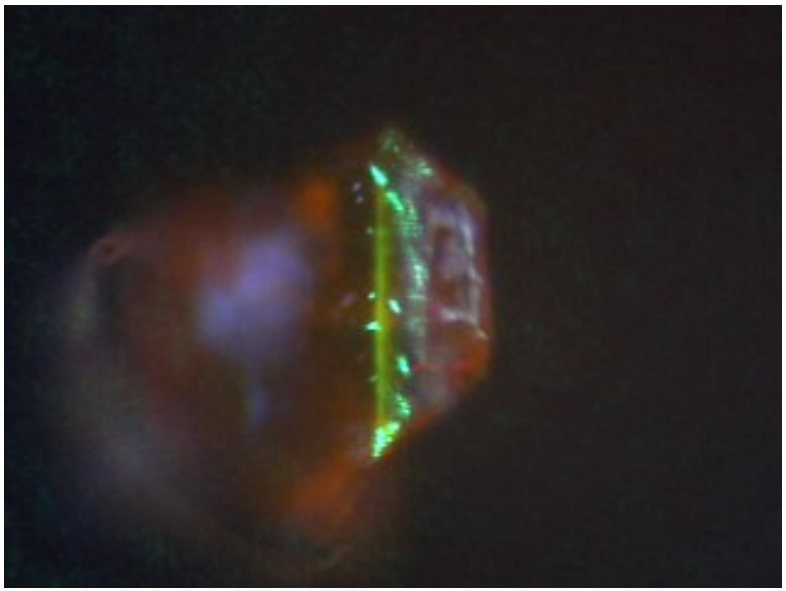
Самосборка – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.



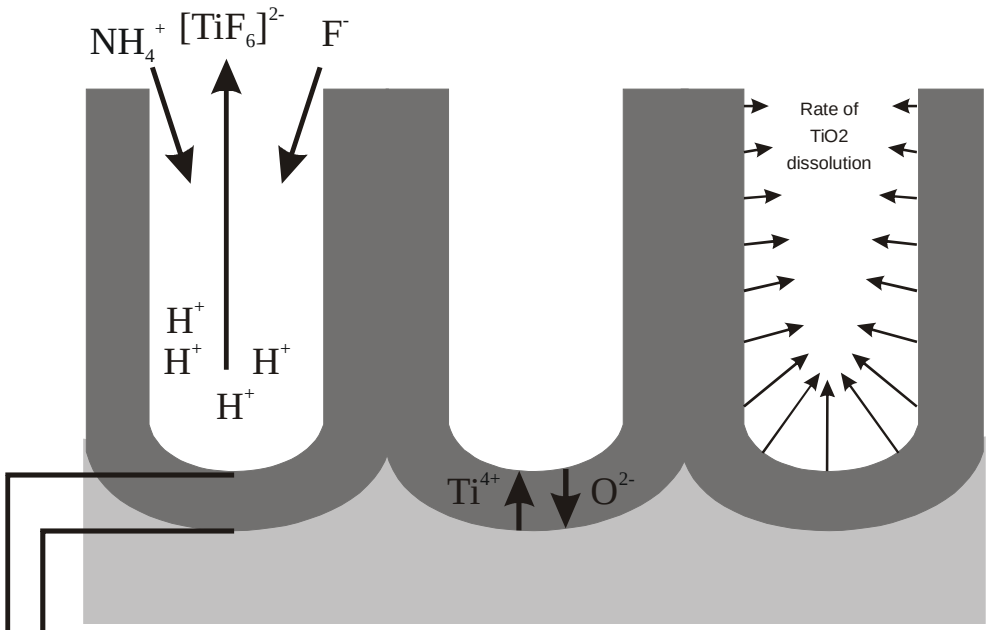
Самосборка наност



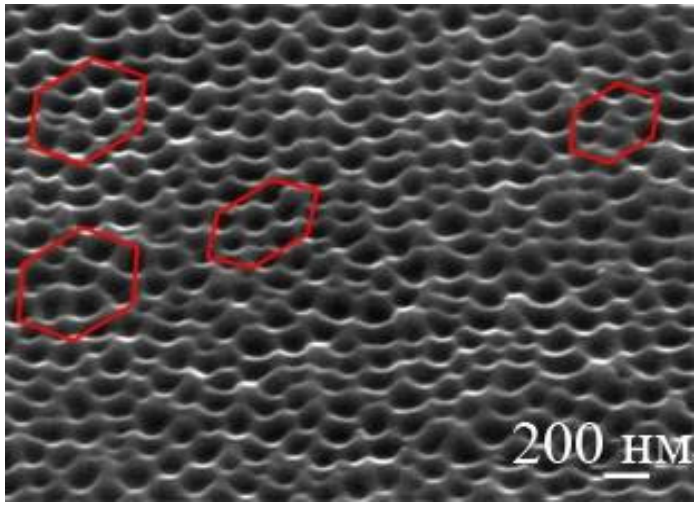


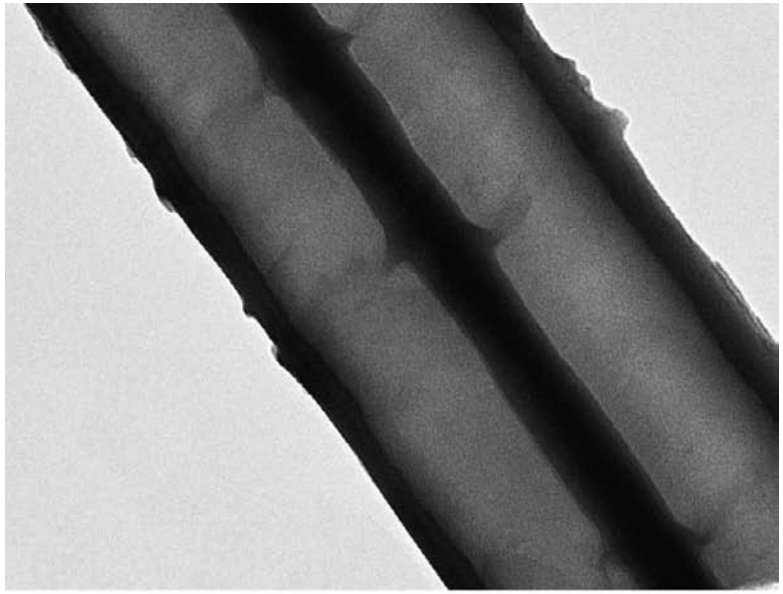
Коллоидный криста

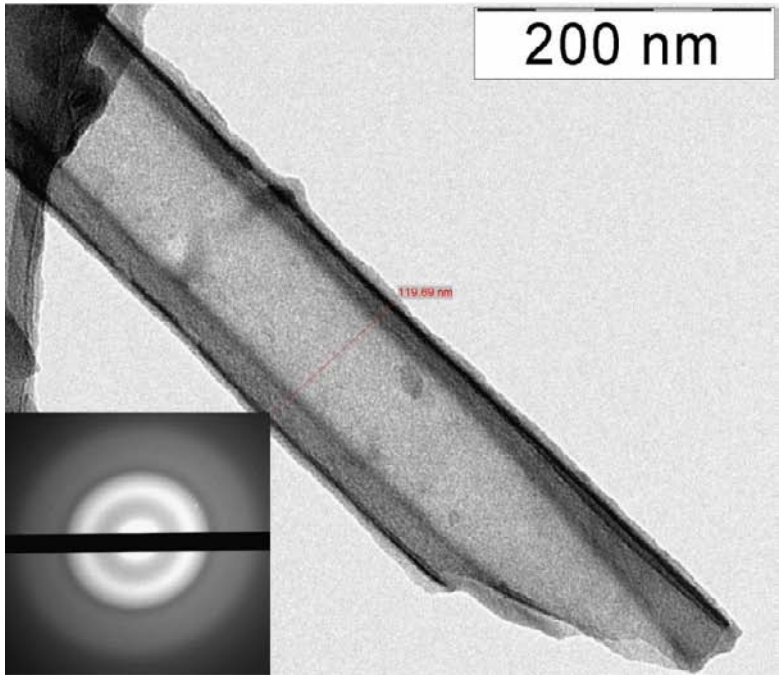
Пористые пленки диоксида титана



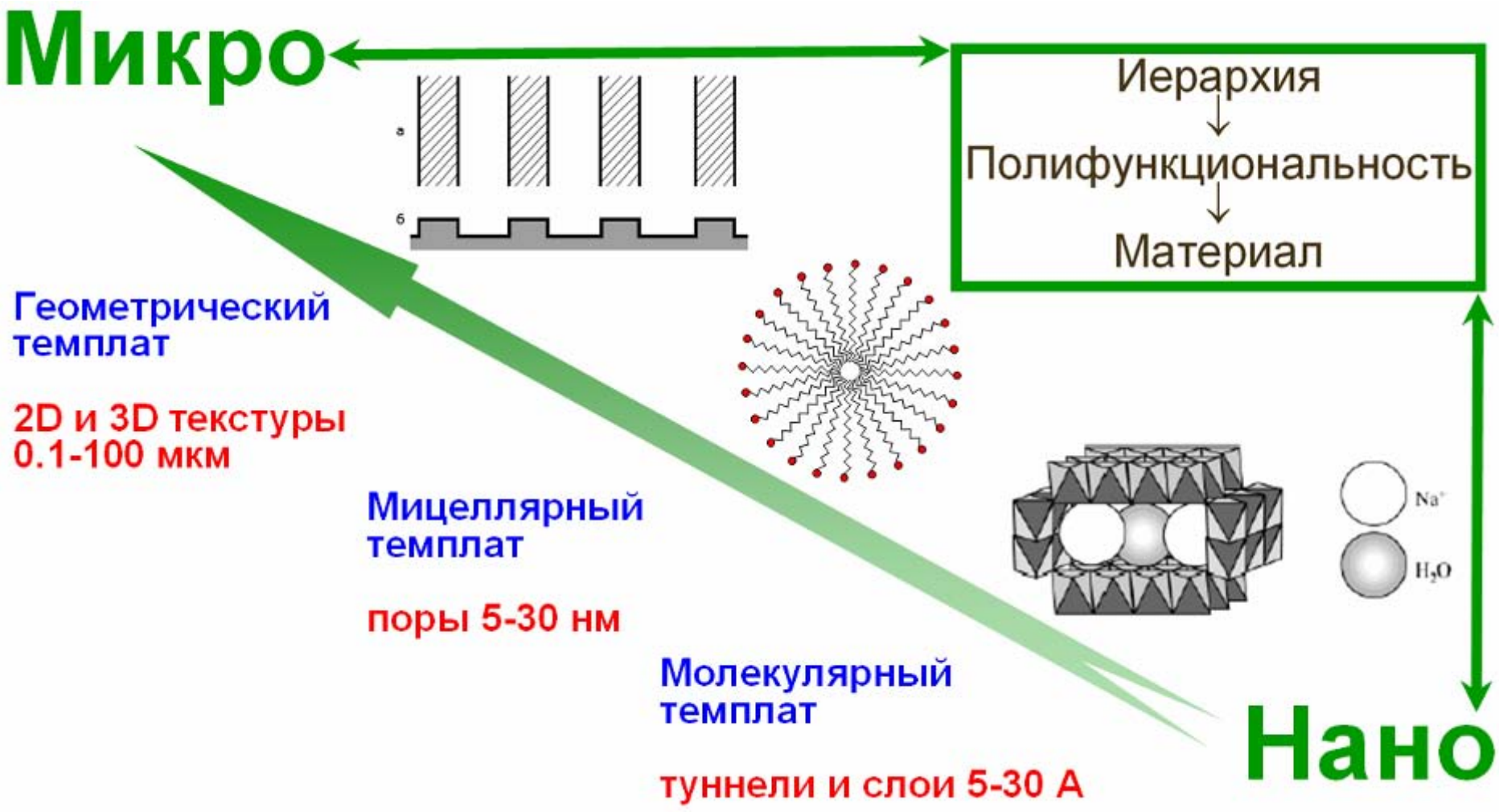
$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+$$
$$TiO_2 + 6HF \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H^+ + 2H_2O$$



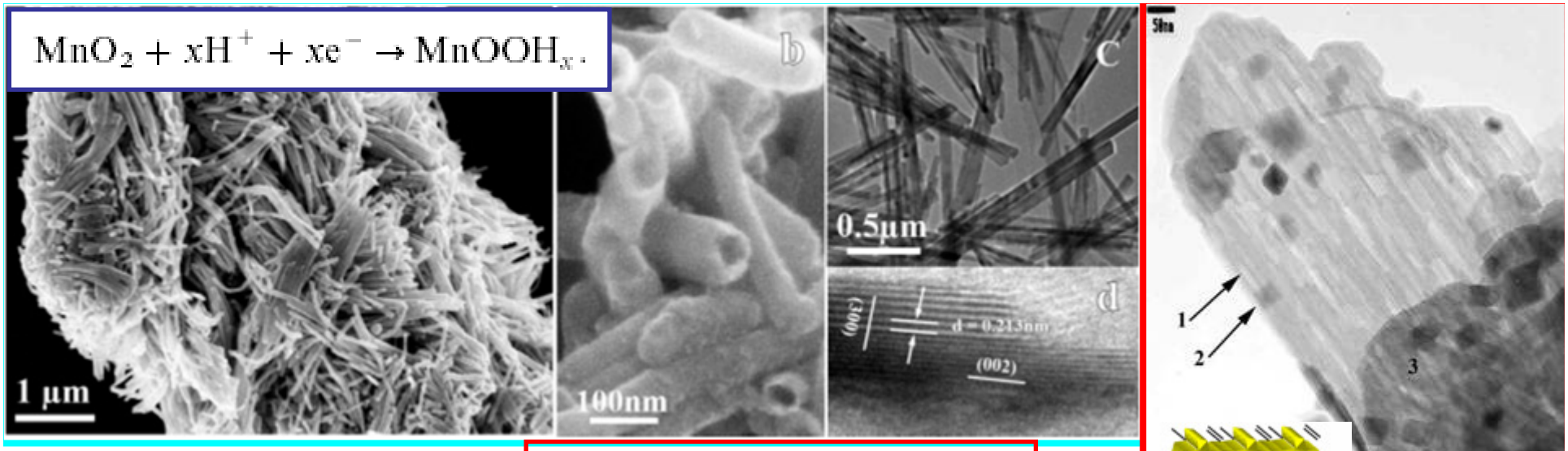




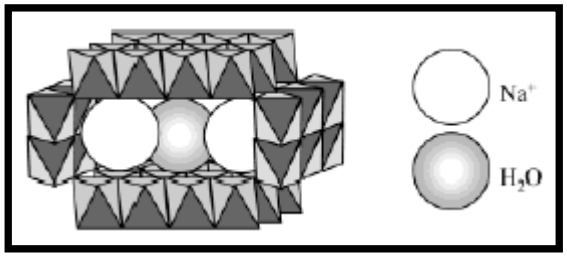
Темплаты


Микро
Иерархия
Полифункциональность
Материал
Геометрический темплат
2D и 3D текстуры
0.1-100 мкм
Мицеллярный темплат
поры 5-30 нм
Молекулярный темплат
туннели и слои 5-30 А
Нано
Na+
H2O

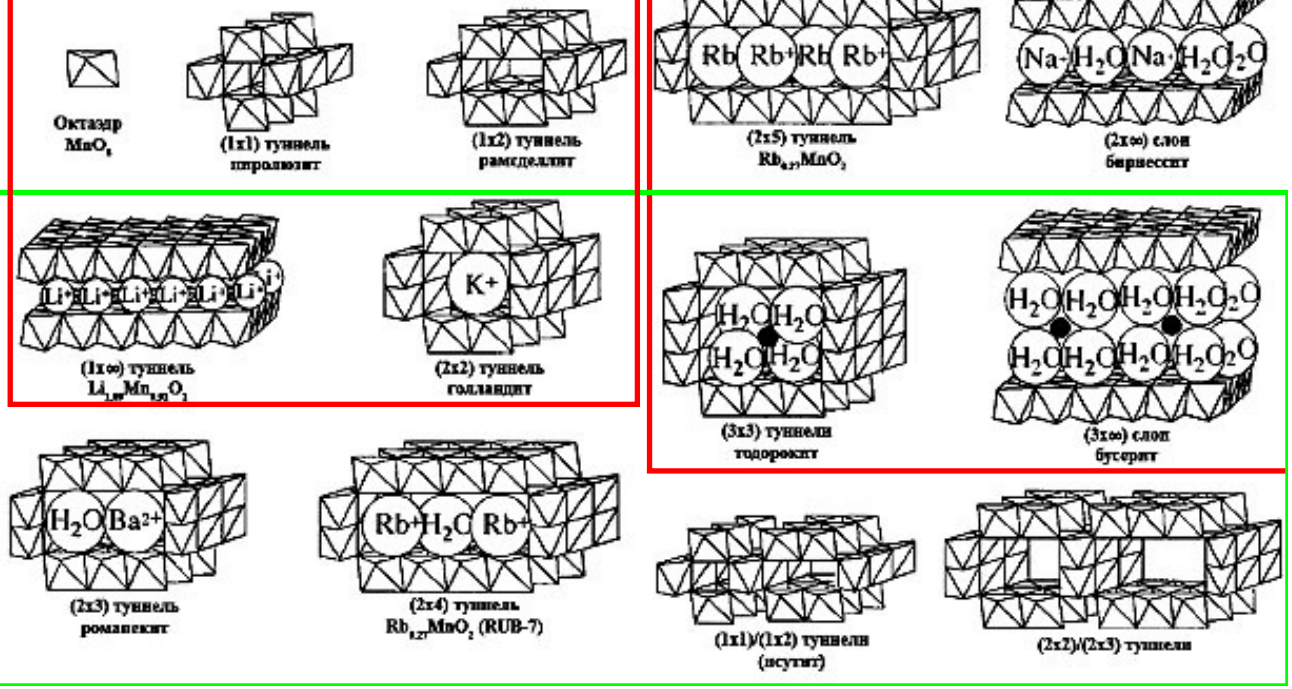
$$MnO_2 + xH^+ + xe^- \rightarrow MnOOH_x.$$



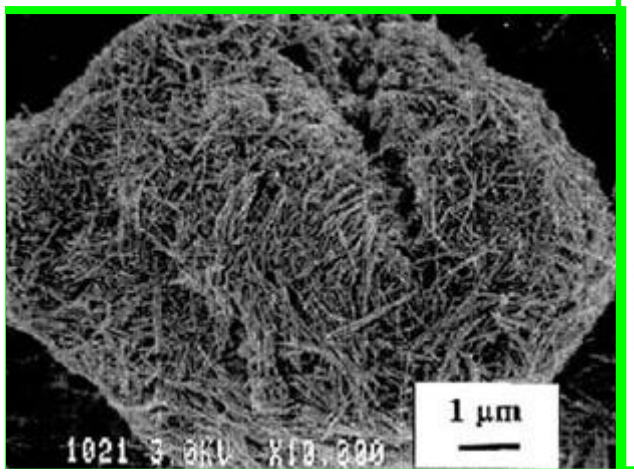
Катодные материалы



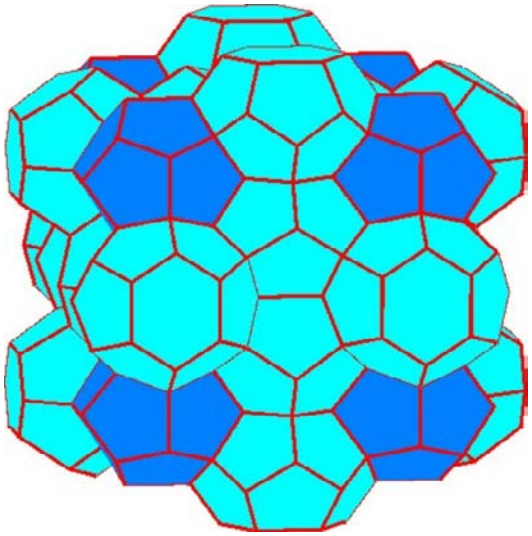
Молекулярные сита, сорбенты



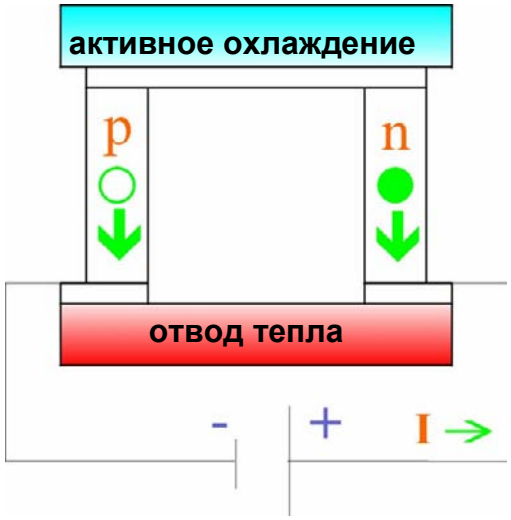
Катализ

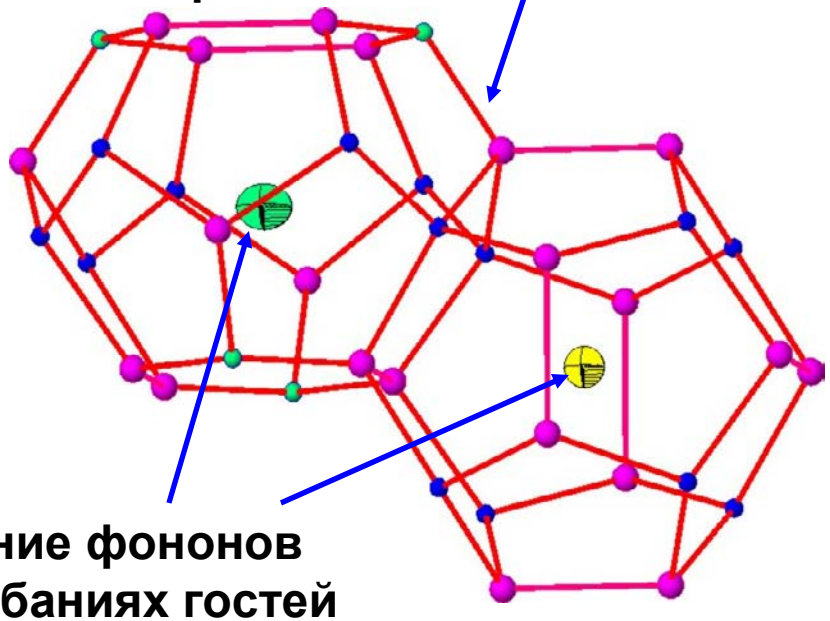


Динамика гостей – термоэлектричество

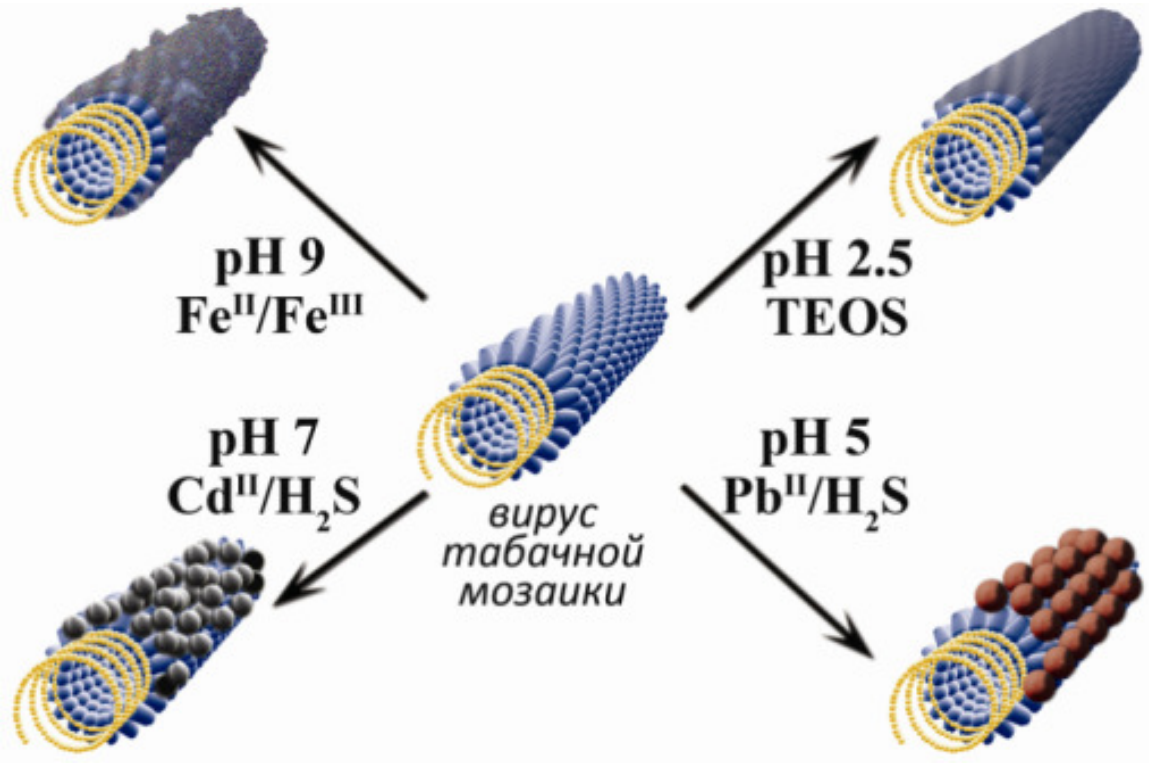


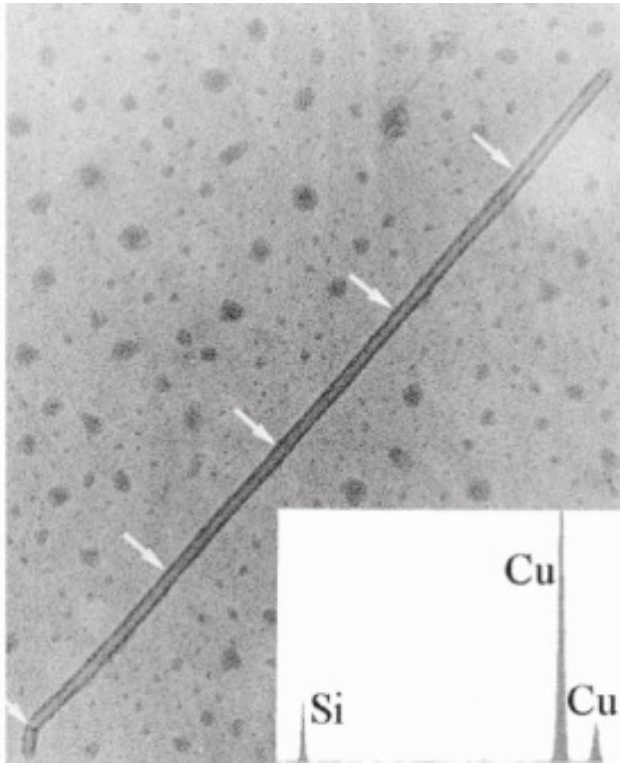
Клатрат - 1





Вирусы

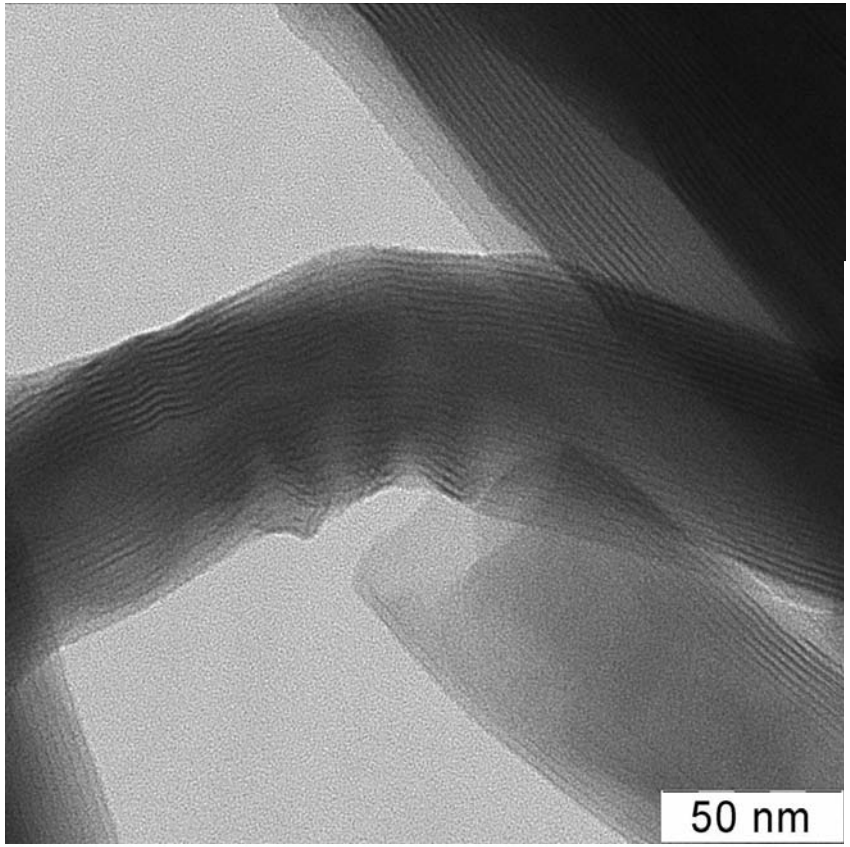


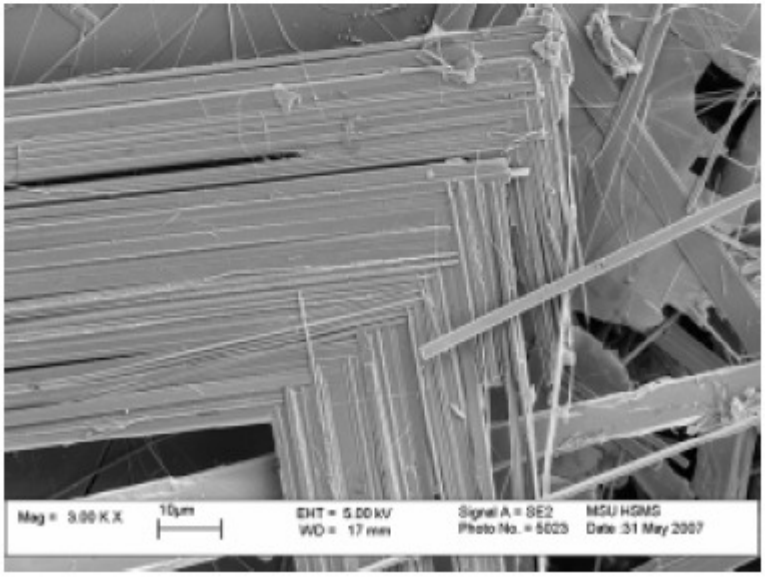


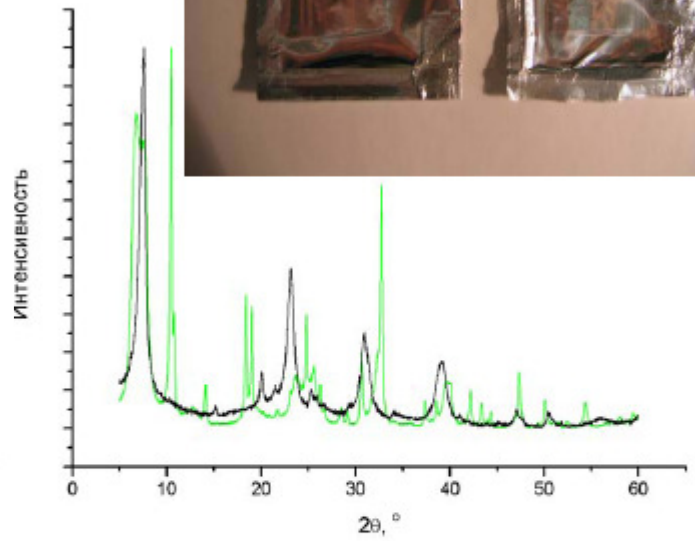
Цепочечные наноструктуры на основе вируса табачной мозаики и микрофотография нанотрубки SiO_2 сформированной вокруг вируса.

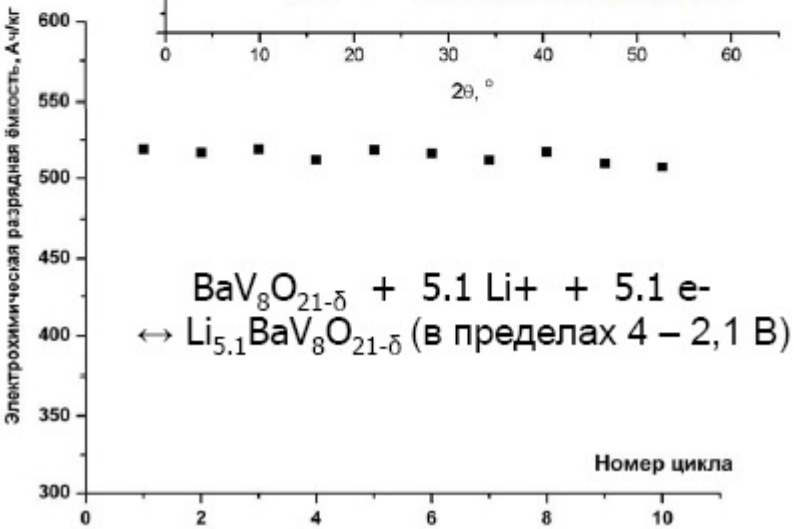
= темлатный синтез

Ванадиевые бронзы





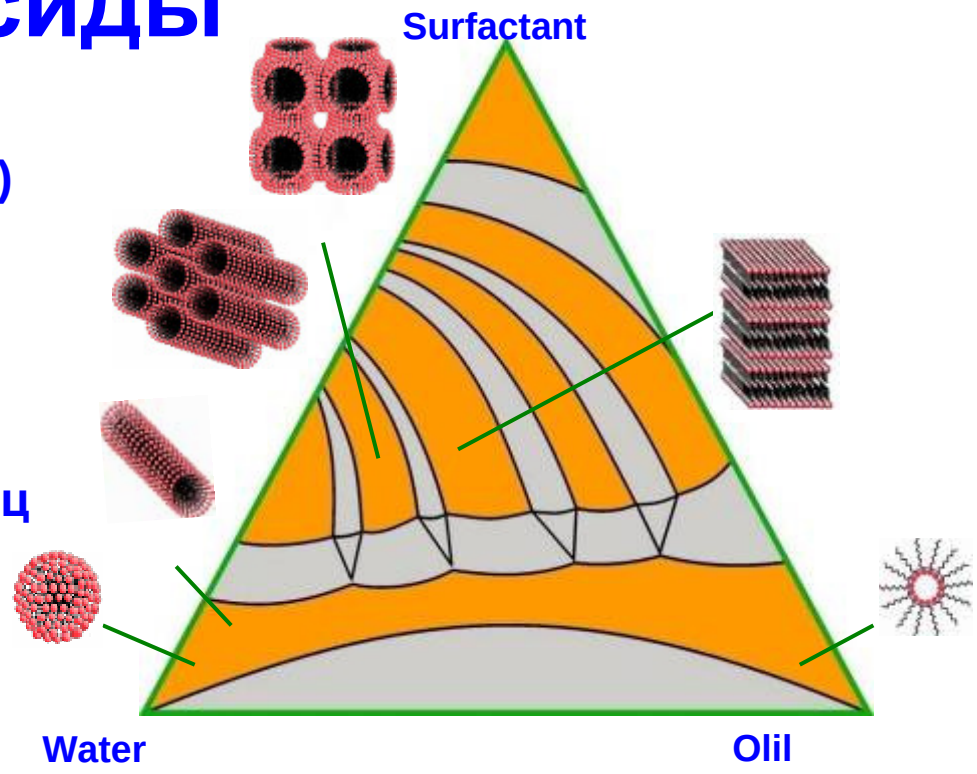




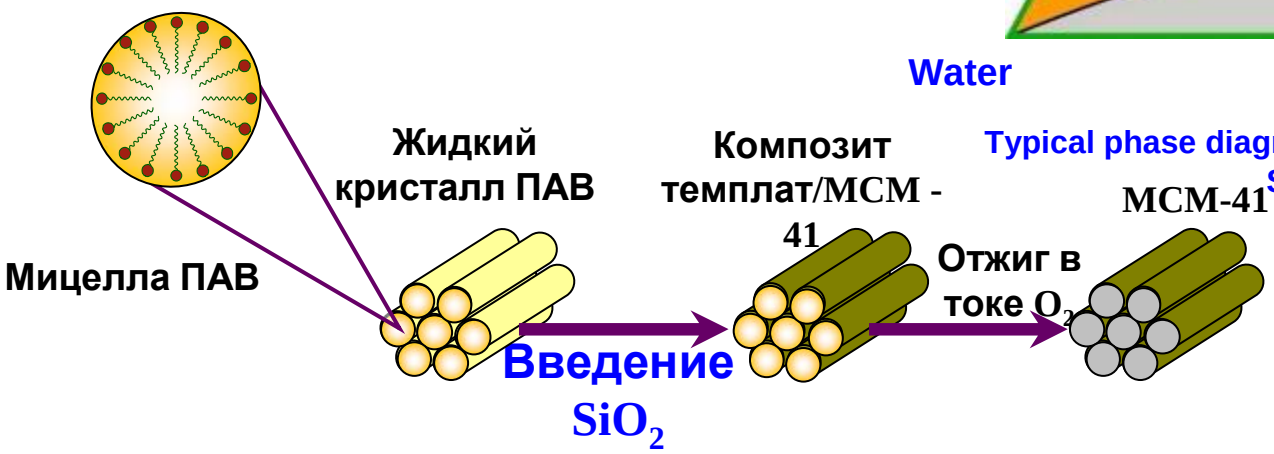
$BaV_8O_{21-\delta}$ + 5.1 Li+ + 5.1 e-
$\leftrightarrow Li_{5.1}BaV_8O_{21-\delta}$ (в пределах 4 – 2,1 В)

Мезопористые оксиды

-Варьируемый размер пор (1-10 нм)
-Однородность распределения пор по размеру
-Упорядоченность пор
-Создание анизотропных систем
-Изолированность каналов-пор
-Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц



Typical phase diagram of the system «Water-Oil-Surfactant»



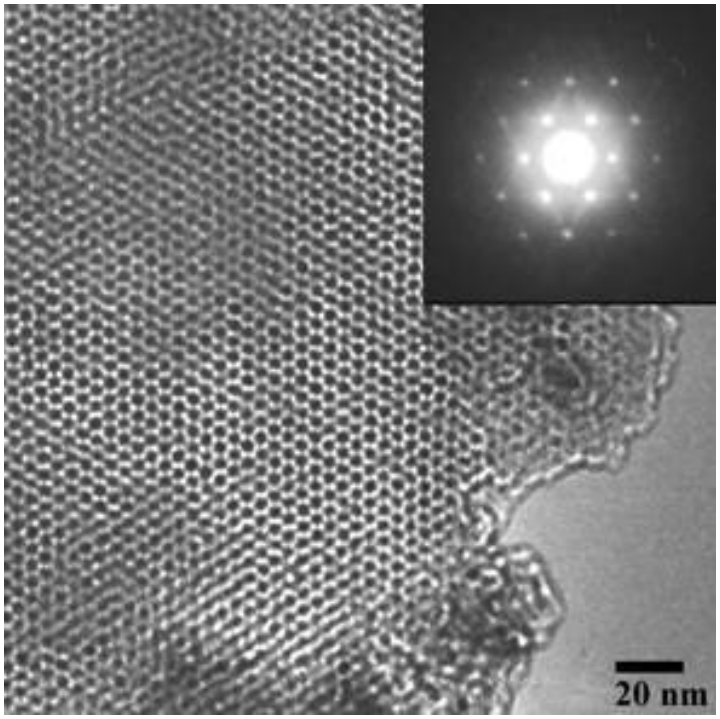
Одномерные реакторы

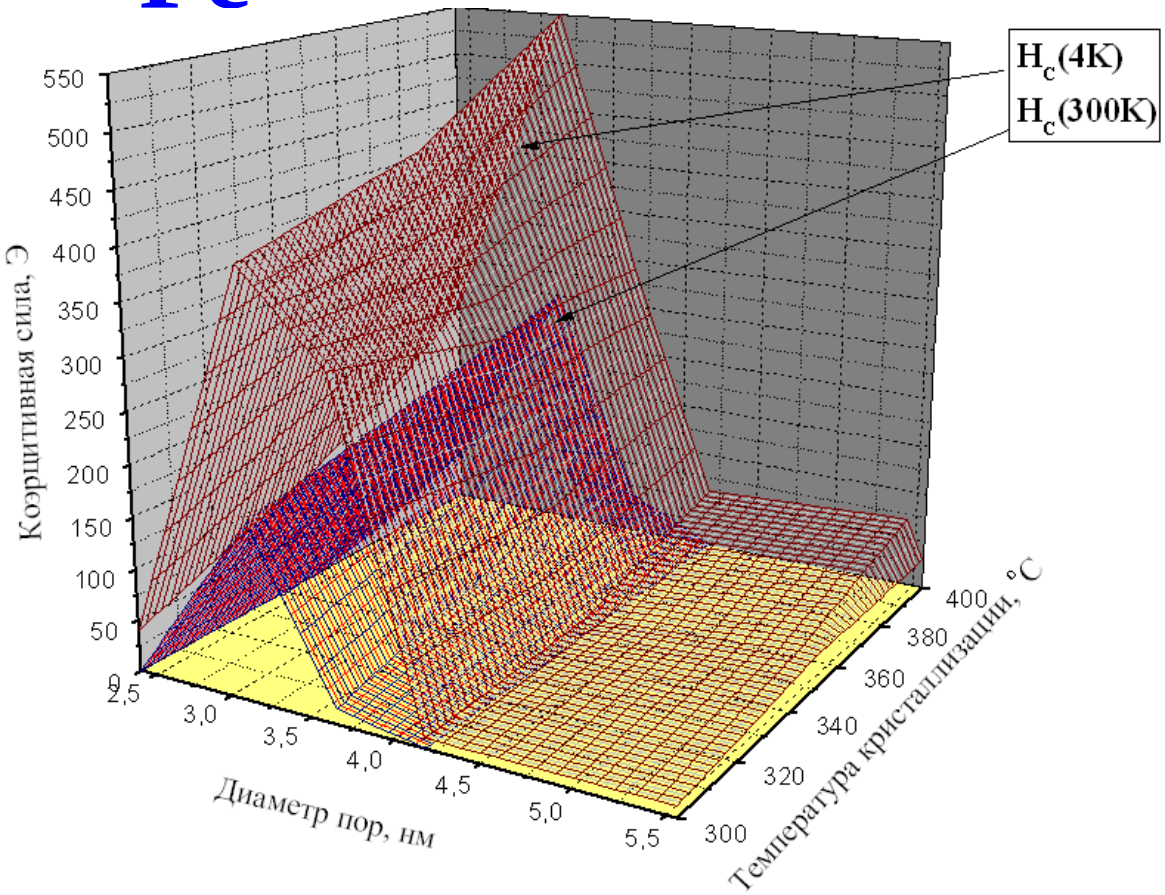
↓ карбонил железа, ...

Магнитный нанокомпозит

Магнитные нанокомпозиты SiO_2-Fe

Сверхвысокая плотность записи информации (1-10 Тбит/кв.дюйм)

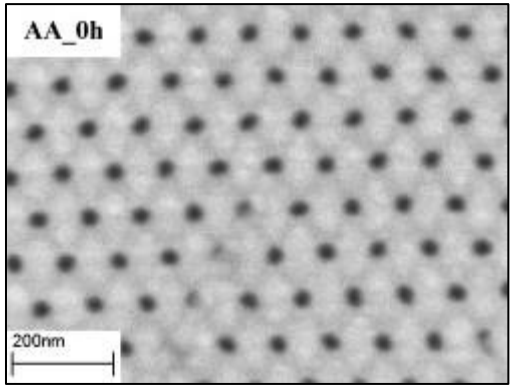


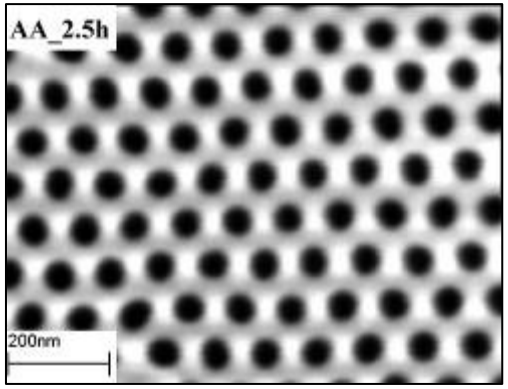


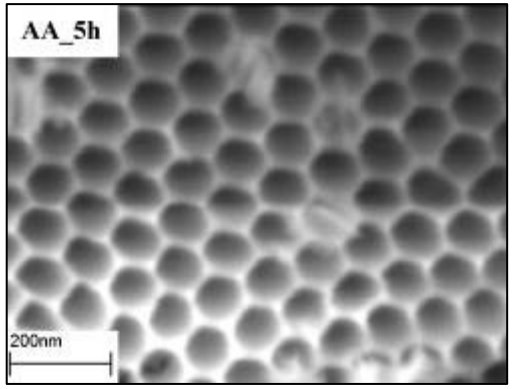
Нано-проволока Fe в мезо-пористом SiO_2

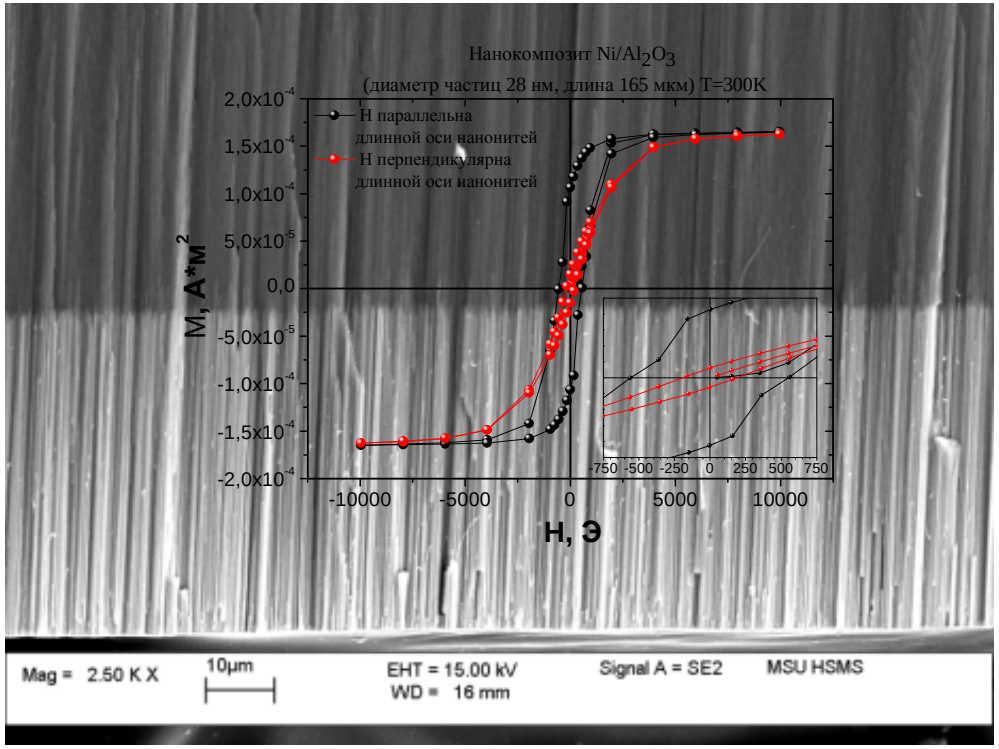
$T_{крист}$, °C	$T_{блок}$, K	Анизо-тропия	Коэрцитив-ная сила, Э		Намагн.-насыщ., 300K, э.м.е./г
			4K	300K	
350	260	32	464	201	0,53
375	>300	>40	536	222	0,61
400	280	35	532	185	0,76

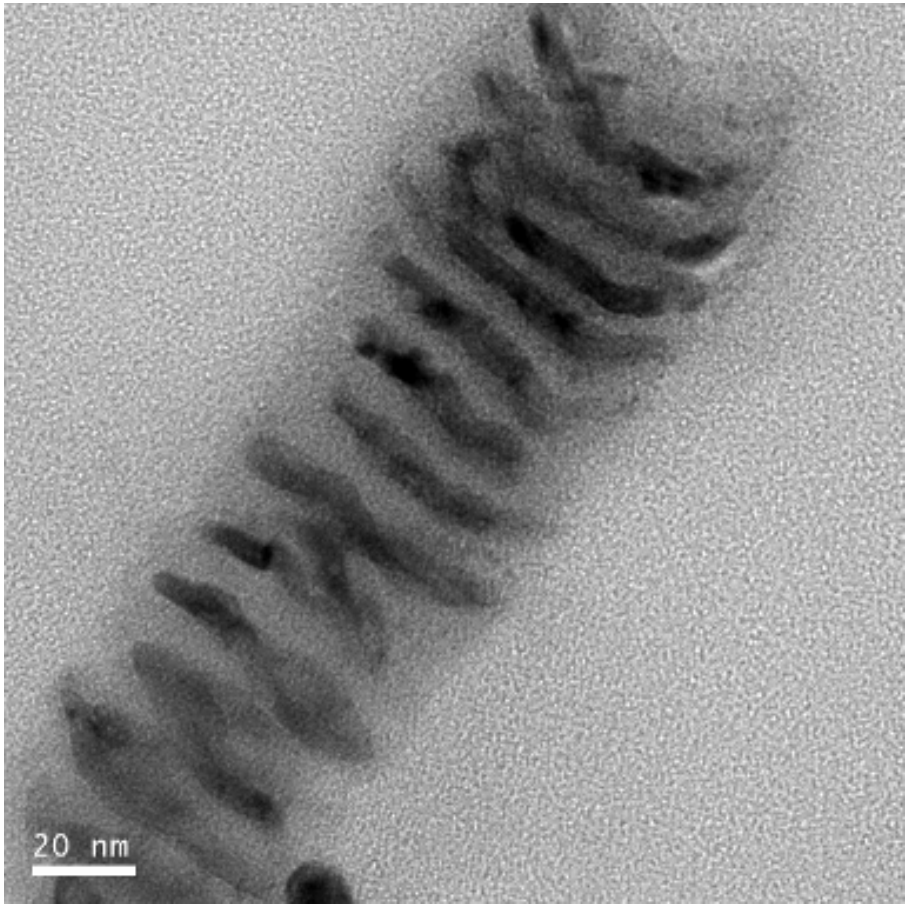
Керамические мембраны и нанокомпозиты



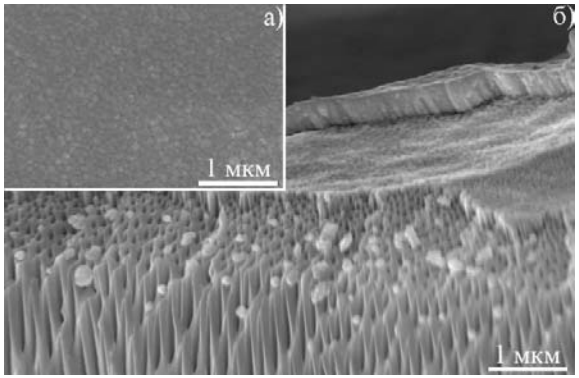


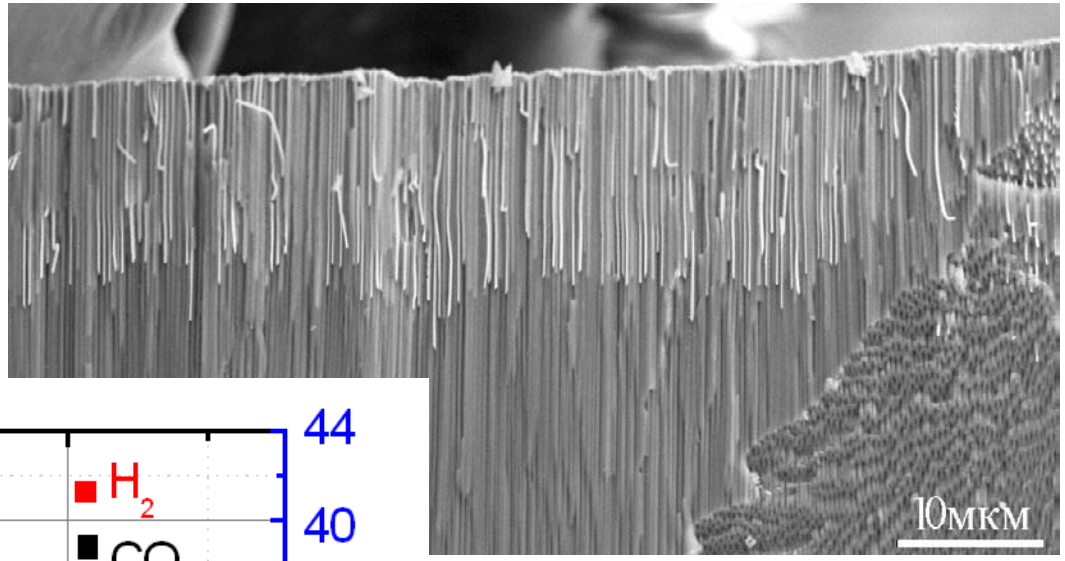


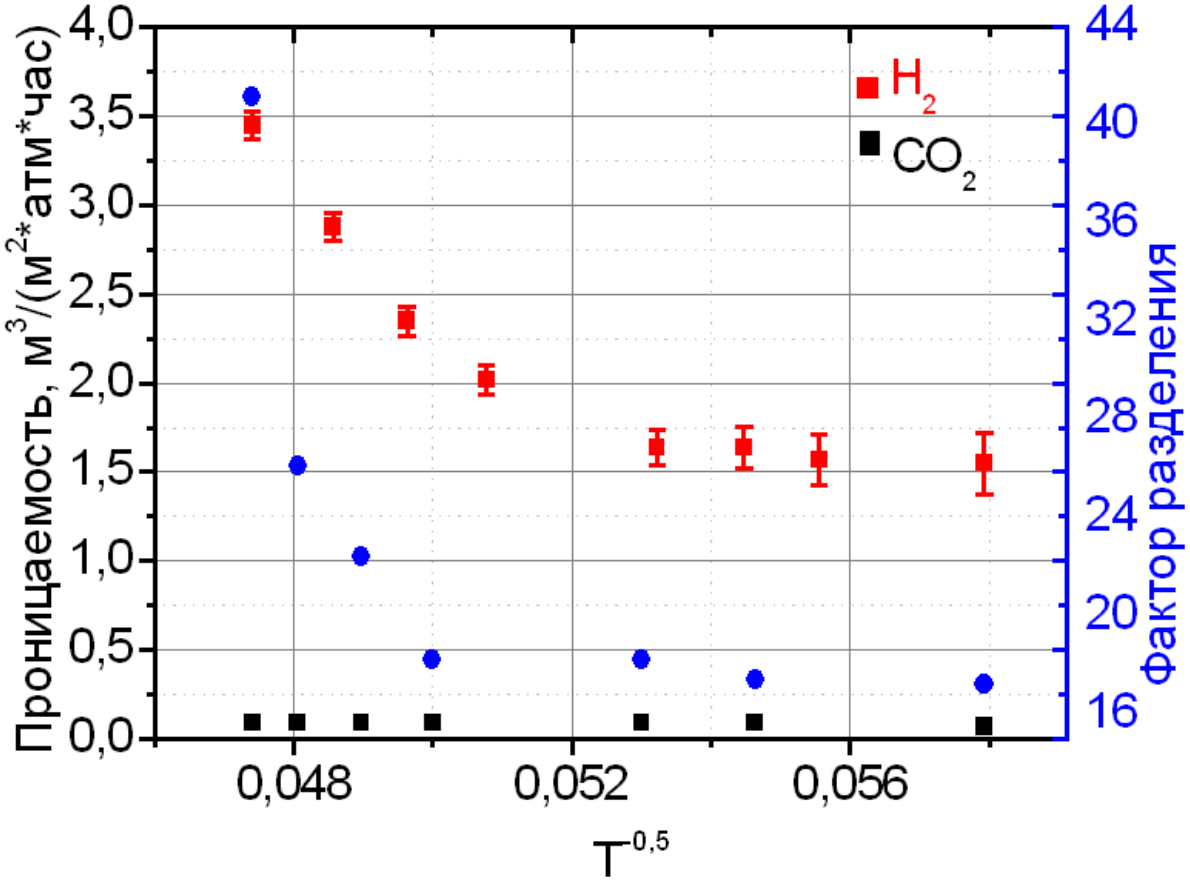




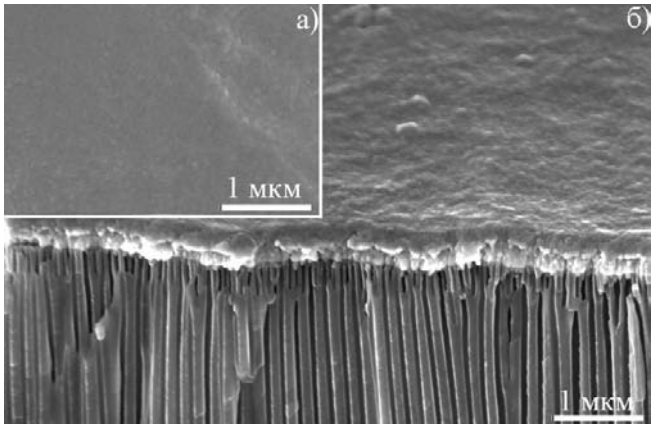
Мембранные технологии



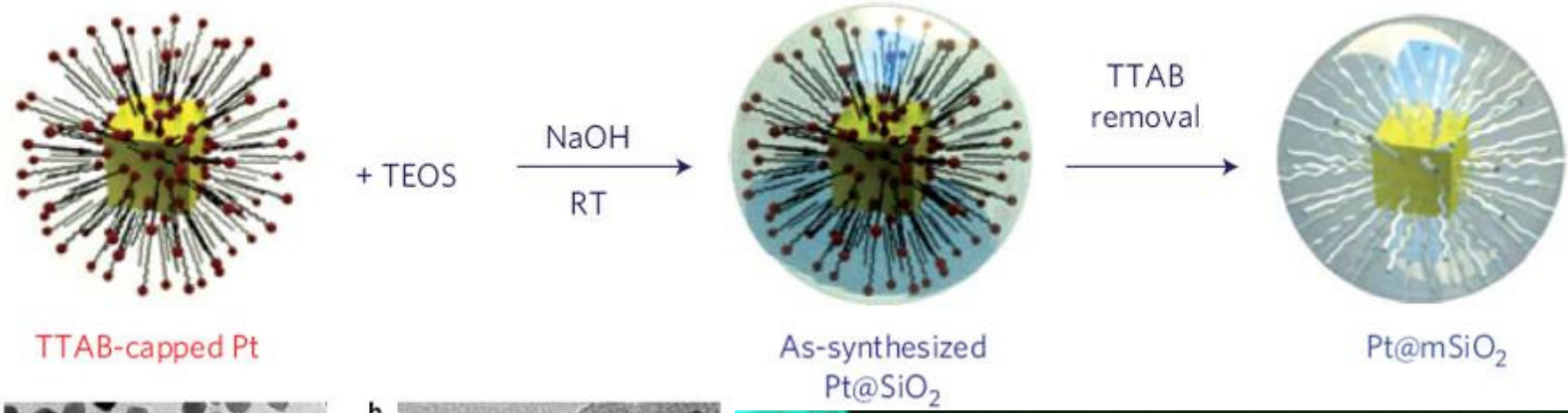


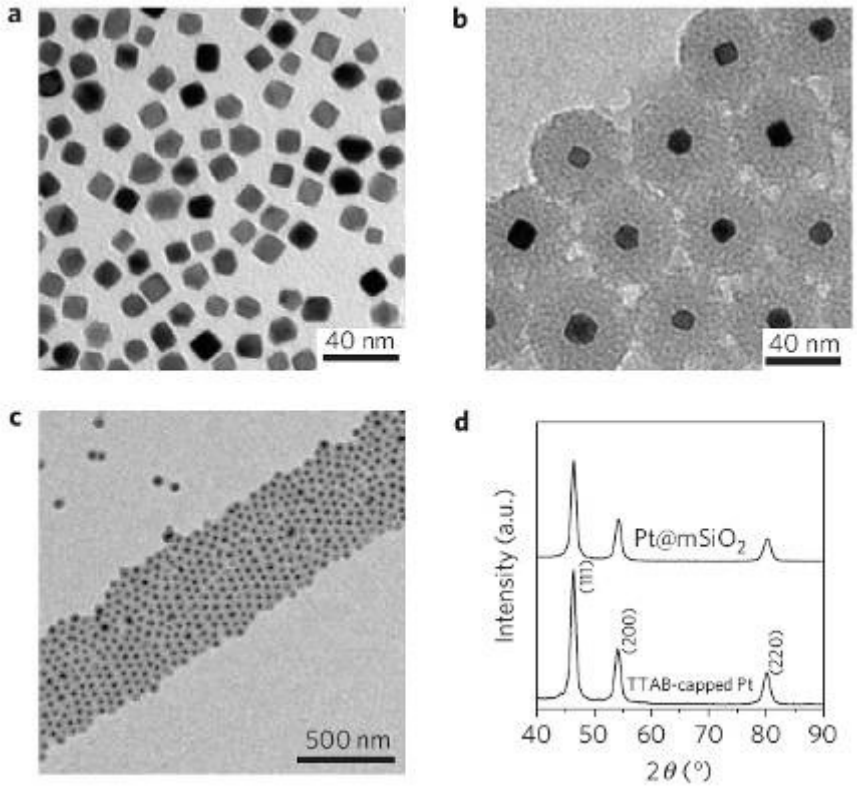


Мембраны Pd/Al_2O_3



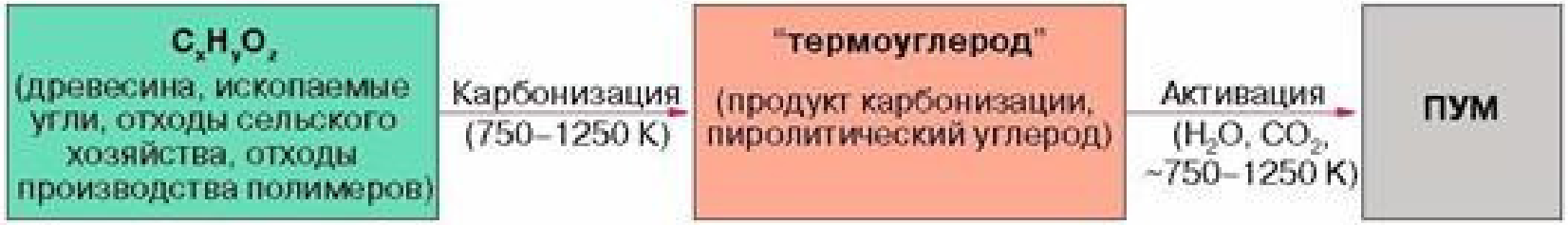
Каталитические нанокомпозиты

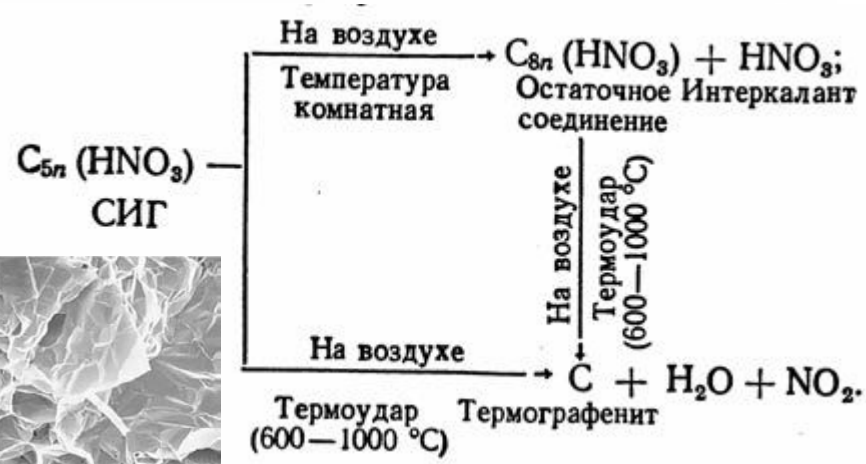


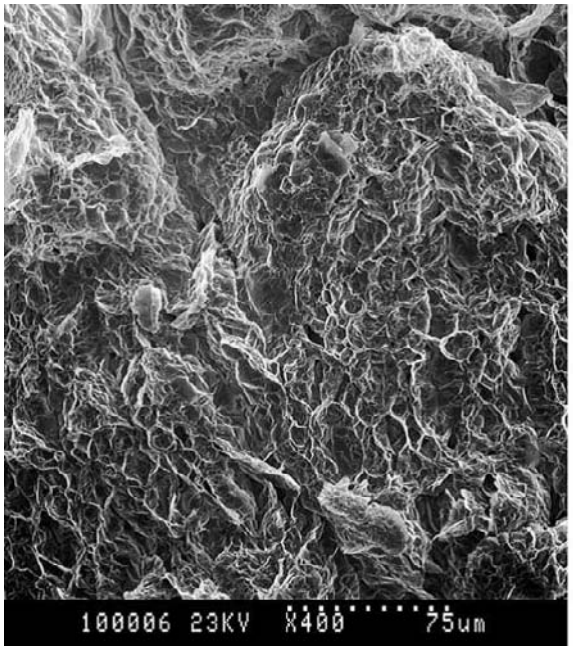


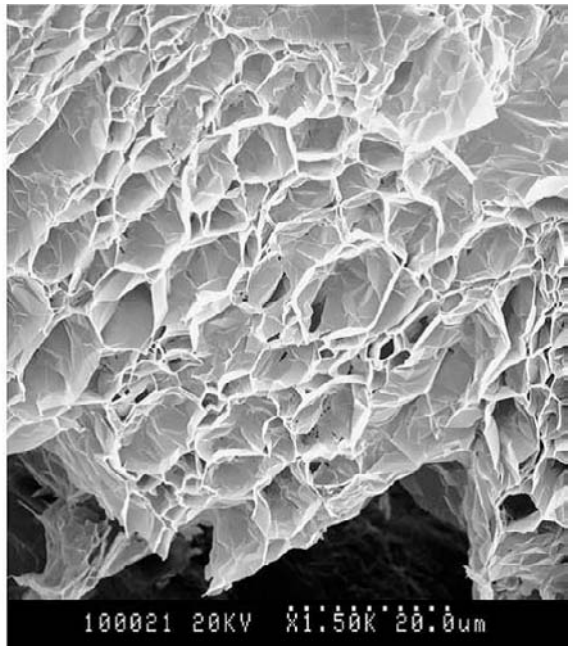
Свободные наночастицы Pt сложной формы

Пенографит


$C_xH_yO_z$
(древесина, ископаемые угли, отходы сельского хозяйства, отходы производства полимеров)
Карбонизация
(750–1250 К)
"термоуглерод"
(продукт карбонизации, пиролитический углерод)
Активация
(H_2O, CO_2, ~750–1250 К)
ПУМ


$C_{5n}(HNO_3)$ —
СИГ
На воздухе
Температура комнатная
$C_{8n}(HNO_3) + HNO_3$;
Остаточное соединение
Интеркалант
На воздухе
Термоудар (600—1000 °С)
На воздухе
Термоудар (600—1000 °С)
C + H_2O + NO_2.
Термографенит


100006 23KV X400 75um


100021 20KV X1.50K 20.0um

Благодарности

В лекции использованы результаты работ, выполненных на факультете наук о материалах, химическом, биологическом факультетах МГУ (А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Р.Б.Васильев, Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, А.Е.Чеканова, К.С.Напольский, Д.А.Семененко, А.А.Семенова, Н.А.Браже), http://www.mems.sandia.gov, www.nanometer.ru и др.