

«МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

Аннотация

Курс рассчитан на студентов, обучающихся по специализации «Наносистемы и наноустройства» и содержит сведения об основных методах получения нанокристаллических материалов. Дается определение дисперсного состояния вещества и классификация дисперсных систем по размерности, агрегатному состоянию и структуре. Приводится определение поверхностного натяжения и свободной энергии поверхностей раздела фаз. Обсуждаются особенности термодинамики и кинетики реакций получения наночастиц как методом агрегации «снизу-вверх», так и методом диспергирования «сверху-вниз». Излагаются основные научные принципы и методы синтеза наноматериалов различных классов твердых тел из раствора и газовой фазы. Обсуждаются условия получения наночастиц методами гомогенного и гетерогенного зародышеобразования. Рассмотрены методы получения коллоидных кристаллов. Приводятся основные методы химической модификации, стабилизации наночастиц и создания нанокомпозитов и гетероструктур. Анализируются возможности классических методов исследования размера, состава и структуры наночастиц.

Содержание курса

Лекция 1.

Введение. Предмет курса, основные определения, фундаментальные аспекты и практические приложения. Дисперсное состояние вещества. Классификация дисперсных систем по размерности, агрегатному состоянию и структуре. Наноразмерные системы. Основные характеристики наночастиц и дисперсных систем. Размерный эффект.

Лекция 2.

Основные классы химических соединений. Кислотные и основные центры. Типы химической связи. Химические реакции: окисления-восстановления, кислотно-основные, гидролиз, разложение. Классификация методов синтеза по фазовым состояниям исходных реагентов и продуктов реакции. Гомогенные и гетерогенные процессы. Основные физико-химические параметры, определяющие ход химических превращений. Термодинамический прогноз возможности реализации синтеза в гомогенной среде. P-T-x фазовые диаграммы, выбор условий синтеза. Нестехиометрия. Атомные дефекты.

Лекция 3.

Синтез кристаллических фаз из прекурсоров различного фазового состава: жидкой, газообразной и кристаллической фаз. Кинетические особенности образования кристаллических фаз, связанные с зародышеобразованием. Гомогенное зародышеобразование. Уравнение Гиббса-Томсона. Критическое пересыщение. Критический размер зародыша. Кинетические уравнения скорости зародышеобразования. Гетерогенное зародышеобразование. Эпитаксиальные соотношения. Образование новой фазы при участии модификаторов. Массовая кристаллизация и рост монокристаллов. Стабильные и метастабильные кристаллические фазы. Роль кинетических затруднений при образовании фаз.

Лекция 4.

Основы термодинамики поверхностных явлений. Избыточные термодинамические функции. Поверхностное натяжение и свободная энергия поверхностей раздела фаз. Связь поверхностного натяжения с объемными свойствами веществ. Термодинамическое уравнение Гиббса для поверхности раздела фаз в однокомпонентных системах.

Лекция 5

Поверхностная энергия твердых тел. Влияние морфологии, рельефа и адсорбции молекул. Состав поверхности, сегрегация компонентов в приповерхностных слоях. Неустойчивость дисперсных систем. Образование кластеров. Агрегация наночастиц, роль температуры и pH среды. Стабилизация наночастиц.

Лекция 6.

Методы анализа поверхности. Спектроскопия электронов. Определение состава поверхности методами оже-электронной и рентгеновской фото-электронной спектроскопии. Количественный анализ состава поверхности и тонких пленок. Возможности туннельной и атомно-силовой микроскопии.

Лекция 7.

Методы анализа наноразмерных материалов. Локальность и глубина анализа. Особенности анализа высокодисперсных систем. Определение среднего размера частиц. Возможности и ограничения метода рентгеновской дифракции. Определение вклада поверхности и объема. Определение состава и структуры отдельной наночастицы; электронная микроскопия высокого разрешения, дифракция электронов. Спектральные методы исследования. Методы с использованием синхротронного излучения

Лекция 8.

Методы формирования наночастиц. Классификация методов по принципам «снизу – вверх» и «сверху-вниз», физические и химические методы. Помол и диспергирование. Нуклеация и агломерация. Рост из пара и из растворов. Основные параметры роста наночастиц. Зарождение и рост наночастиц в гомогенной среде и на поверхности твердого тела

Лекция 9.

Методы вакуумной конденсации. Состав и давление паров веществ. Выбор прекурсоров. Роль подложки. Эпитаксиальный и реотаксиальный рост нанокристаллических материалов. Метод молекулярных пучков. Оценка скорости роста кристаллов из газовой фазы в замкнутой ампуле для случаев различных лимитирующих стадий: испарения, массопереноса через пар и кристаллизации.

Лекция 10

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Пиролиз аэрозолей органических и неорганических прекурсоров. Принципы выбора прекурсоров. Возможности методов. Лазерное осаждение, магнетронное осаждение. Виды плазмы. Механизмы генерации химически активных частиц. Лазерная электродисперсия. Влияние состава плазмы на структуру анокристаллов.

Лекция 11

Синтез в проточных системах, реактор проточного типа. Рост квази-одномерных (1D) кристаллов. Механизм роста Пар – Жидкость-Кристалл (ПЖК), Вискеры. Примеры получения нитевидных нанокристаллов оксидов металлов, влияние парциального давления кислорода на морфологию кристаллов. Свойства нитевидных нанокристаллов.

Лекция 12.

Коллоидный синтез нанокристаллов полупроводниковых материалов. Синтез квантовых точек. Нуклеация в растворах в присутствии стабилизатора. Основные характеристики квантовых точек (средний размер, дисперсия размеров, концентрация).

Лекция 13.

Нуклеация и рост. Диаграмма Ла-Мера. Кинетические модели роста. Кооперативные явления в системе наночастиц; остwaldово созревание, агрегирование. Коллоидные кристаллы. Влияние пересыщения на морфологию кристаллов, контроль формы. Стабилизация нанокристаллов. Синтез гетероструктур типа «ядро-оболочка».

Лекция 14.

Золь-гель технология. Гидролиз. Поликонденсация. Переход истинный раствор – золь. Влияние растворителя, температуры, pH. Строение гелей, ксерогели. Пример получения нанодисперсного кремнезема. Линейные, двумерные и трехмерные макромолекулы. Химическое осаждение из растворов.

Лекция 15.

Реакция гидролиза. Примеры получения нанокристаллических оксидов и гидроксидов металлов. Нанокompозиты. Соосаждение, влияние pH. Влияние растворителей. Гидрофильность и гидрофобность. Химическое модифицирование поверхности нанокристаллов.

Лекция 16.

Реакционная способность наночастиц. Природа кислотных центров на поверхности наночастиц. Влияние размера частиц и модификатора. Осаждение из сверхкритических растворов. RESS технология. Сублимационная сушка. Криохимическая технология.

Лекция 17.

Темплатный синтез. Нано-реакторы. Классификация: мезопористые системы (1D), слоистые двойные гидроксиды (2D), цеолиты (3D). Структура пористых систем, характеристика пор, примеры темплатов. Мезопористый оксид кремния. Нано-реакторы.

Лекция 18.

Микроэмульсии. Обратные мицеллы и обратные эмульсии. Рост кластеров в микроэмульсиях. Организация коллоидных систем в присутствии ПАВ. Пленки Лэнгмюра-Блоджет. Примеры роста нанокристаллов оксидов металлов.

Список рекомендованной литературы

Основная литература:

1. Наноструктурные материалы. Учебное пособие для студ. высш. учебн. заведений. //Р.А.Андриевский, А.В.Рагуля. – М.Издательский центр "Академия", 2005, - 192 с.
2. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Мир материалов и технологий. Техносфера, Москва, 2005.
3. Андриевский Р. А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. - 2002. - Т. 71. - № 10. - С. 967-981.
4. Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция применения в физике, электронике и технологии. Нобелевская лекция по физике //Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172. — № 9. — С. 1068 —1086.
5. Киселев В. Ф., Козлов С.Н., Зотеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1999. — 284 с.
6. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.
7. Валиев Р. З., Александров КВ. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
8. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. — М.:ФИЗМАТЛИТ, 2000. - 224 с.

Дополнительная литература:

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Вильямса, П. Аливисатоса; Пер.с англ. под ред. Р.А.Андриевского. — М,: Мир, 2002. — 292 с.
2. Мильвидский М. Г., Чельшев ВВ. Наноразмерные кластеры в полупроводниках — новый подход к формированию свойств материалов // Физи-ка и техника полупроводников. — 1998. — Т. 32, — № 5. — С. 513 — 530.
3. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы /Пер. с англ. под ред. В. В. Власова, А. А. Варнека. — Новосибирск: Наука, 1998.-334 с.
4. Озерин А. И. Наноструктуры в полимерах: получение, структура, свойства // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов: Труды 7-й сессии / Под ред. В. А. Махлина. - М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2002. - Т. 1. - С. 186-204.

5. Помогайло А. Д. Металлополимерные наноккомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Российский химический журнал. —2002. - Т. 46. -№ 5. - С. 64-73.
6. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов //Успехи химии. - 2003. - Т. 73. - № 8. - С. 731-763.
7. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth et al. A new family of mesoporous molecular sieves // Journal of American Chemical Society. — 1992. — V. 114. —P. 10834-10843.
8. Banhart F., Ajayan R. Morphology of carbon nanostructures // Nature. —1996.-V. 382. - P. 433-436.
9. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure //Acta Materialia. - 2000. - V. 48. - N 1. - P. 1-29.
10. Hamley I. W. Nanostructure fabrication using block copolymers //Nanotechnology. - 2003. - V. 14. - P. R39- R54.
11. Lee I., Tsakalakos T. Influence of growth conditions on properties of CdS films // Nanostructured Materials. - 1997. - V. 8. - N 4. - P. 381 - 398.
12. Lu K., Zhao Y. Experimental evidence of lattice distortion in nanocrystalline materials//Nanostructured Materials. — 1999. — V. 12. — N 1 — 4. — P. 559— 562.
13. L.Qian, S.Wang, Y.Zhao, K.Lu /Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu / Acta Materialia. - 2002. - V. 50. - N 13. - P. 3425-3434.
14. Palumbo G., Erb U., Aust K. Triple line disclination effect on the mechanical behavior of materials // Scripta Metallurgica et Materialia. —1990. — V. 24. — P. 1347—1350.
15. Seeman N. DNA nanotechnology // Materials Today. — 2003. — N 1. —P. 24-26.
16. Size effect of dislocation stability in nanocrystals / V. G, Gryaznov,LA.Polonsky, A.E.Romanov, L. I.Trusov // Physical Review B. — 1991. —V.44. — N1. — P. 42—46.
17. Weissmuller /., Lofler /., Kleber M. Atomic structure of NM studied by XRD and EXAFS // Nanostructured Materials. — 1995. — V. 6. — N 1 — 4. — P. 105-114.
18. Бальжинимаев Б. С. Структурные и каталитические свойства энергетически насыщенных ультрадисперсных металлов // Российский химический журнал. — 2001. — Т. 45. — № 3. — С. 59 — 66.
19. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю. Р. Колобов, Р. З. Валиев, Г. П. Грабовицкая и др. — Новосибирск:Наука, 2001. - 232 с.
20. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // Журнал общей химии. - 2002. - Т. 72. - № 4. - С. 532 - 549.
21. Сергеев Г. Б. Нанохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2003. — 288 с.

22. Суздаев И. Л., Суздаев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. — 2001. — Т. 70.-№3.-С. 203-240.
23. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 11. — С. 995—1008.
24. Шоршоров М.Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов. — М.: Наука, 2001. — 155 с.
25. Malow T.R., Koch C. C. Mechanical properties of nanocrystalline iron //Acta Materialia. - 1998. - V. 18. - P. 6459-6473.
26. Nanocrystalline Fe — Nd — B type magnet materials with enhanced remanence / A. Manaf, M. Leonovich, H. A. Davies et al, // Materials Letters. — 1992.-V. 13. -P. 194-198.
27. Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structure and properties? / H.Gleiter, J. Weissmuller, O.Wollersheim et al. // Acta Materialia. - 2001. - V. 48. - P. 737-745.
28. Phase transformation of nanometer size carbon particles in shocked hydrocarbons and explosives / J. A. Viecelli, S. Bastea, J. N. Glosli et al. // Journal of Chemical Physics. - 2001. - V. 115. - N 6. - P. 2730-2736.
29. Ying J. Y, Tschope A, Levin D. Synergetic effect and catalytic properties tailored by nanostructure processing // Nanostructured Materials. — 1995. — y. 6. — N 1—4. — P. 237—246.
30. Zaluski L., Tessier P., Ryan D.H. Amorphous and nanophase Fe—Ti prepared by ball milling //Journal of Materials Research. — 1993. — V. 8. — P. 3059-3068.
31. Глезер А.М. Недислокационные моды пластической деформации твердых тел // Известия РАН. Серия физическая. — 2003. — Т. 67. - № 6. - С 810-817.
32. T. Noguchi, A. Fujishima, Ph. Sawunyama et al. Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO₂ films // Environmental Science & Technology. - 1998. -V. 32. - N 23. - P. 3831-3833.

Список контрольных вопросов

1. Перечислите основные методы получения наноматериалов.
2. Дайте вывод формулы для расчета числа атомов (молекул) в критическом зародыше.
3. Перечислите достоинства и недостатки высокоэнергетического измельчения, механохимического и плазмохимического способа.
4. Дать общую характеристику структуры наноматериалов.
5. Выведите соотношения, описывающие зависимость общей доли поверхностей раздела, а также долей межзеренных границ и тройных стыков от размера кристаллитов.
6. Какие факторы определяют ширину рентгеновских пиков?
7. Опишите основные типы дефектов в наноматериалах.
8. Могут ли быть наноматериалы бездефектными?
9. Каковы особенности поверхностей раздела в наноматериалах.
10. В чем достоинства и недостатки технологии пленок и покрытий как метода изготовления наноматериалов.
11. Охарактеризуйте основные методы получения нанокристаллических полупроводников.
12. Каковы механизмы роста пленок из пара.
13. В чем особенности получения гибридных, пористых и супрамолекулярных наноматериалов.
14. Охарактеризуйте методы получения углеродных наноструктур.
15. Охарактеризуйте методы самосборки наноструктур.
16. Каковы особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах.
17. В чем суть квантовых размерных эффектов?
18. Как формируются наноструктуры с квантовыми точками?
19. Охарактеризуйте квантовые стенки, проволоки и точки.
20. Приведите примеры и объясните влияние размерных эффектов на электронную структуру наноматериалов.
21. Перечислите основные факторы, влияющие на неравновесное состояние наноматериалов.
22. Охарактеризуйте влияние размера кристаллитов на электрические свойства наноматериалов.
23. Как меняется прочность, твердость и пластичность при уменьшении размера зерна? Охарактеризуйте явление сверхпластичности в наноматериалах.

24. Приведите примеры влияния размерных эффектов на реакционную способность и активность наноматериалов.
25. Приведите примеры и объясните природу наличия метастабильных фаз в наноматериалах. Какова роль термодинамического и кинетического факторов.
26. Охарактеризуйте особенности фазовых превращений в наноструктурах.
27. Каковы особенности фононного спектра и тепловых свойств наноматериалов.
28. Как изменяется теплоемкость наноматериалов в зависимости от размера кристаллитов.
29. Как влияет размер кристаллитов на коэффициент термического расширения и температуру плавления наноматериалов.
30. Приведите примеры влияния размерных эффектов на реакционную способность и каталитическую активность наноматериалов.
31. Как влияет размер зерна на фазовую устойчивость нанокристаллических сплавов?
32. Охарактеризуйте основные пути использования наноматериалов в машиностроении.
33. В чем состоят трудности использования порошковых консолидированных материалов?
34. Опишите основные области применения нанопористых материалов.
35. В чем заключаются особенности применения катализаторов как одного из типов наноматериалов?
36. Каковы преимущества применения наноматериалов для аккумуляторов?
37. Назовите основные области применения магнитных наноматериалов?
38. Для чего и как разрабатываются материалы с высокой электропроводностью и прочностью?
39. Охарактеризуйте применение наноматериалов в электронике.
40. Расскажите о материаловедческих проблемах создания микро- и наноэлектромеханических систем.