

# Нанотехнологии. Методы получения наноматериалов:

## **Лекция 2**

A decorative graphic element consisting of several horizontal lines of varying lengths and colors (teal, light blue, white) extending from the right side of the slide towards the center.

# Важные факторы, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц:

- **Неравновесность систем** (позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц);
- **Высокая химическая однородность** (обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами);
- **Монодисперсность** (необходимо синтезировать частицы с достаточно узким распределением по размерам).

# Методы получения наноматериалов:

## *Bottom-up:*

### **Газофазный синтез:**

- Испарение в электрической дуге
- Лазерное испарение
- Химическое осаждение из газовой фазы
- Магнетронное распыление

### **Синтез в нанореакторах**

### **Золь-гель метод**

### **Гидротермальный синтез**

### **Синтез из сверхкритических растворов**

## *Top-down:*

### **Механический помол**

- Механосинтез,
- детонационный синтез
- электровзрыв,
- Сонохимия.

### **Удаление компонента гетерогенной системы**

# Газофазный синтез - испарение и конденсация

Установки различаются:

- 1) способом ввода испаряемого материала,
- 2) методом подвода энергии для испарения,
- 3) рабочей средой,
- 4) организацией процесса конденсации,
- 5) системой сбора полученного дисперсного продукта

## способы ввода испаряемого материала:

- Из тигля
- В виде проволоки
- впрыскивание порошка
- впрыскивание струи жидкости

## рабочая среда:

- вакуум,
- неподвижный инертный газ,
- поток газа, в том числе в струе плазмы

## Подвод энергии может осуществляться:

- непосредственным нагревом,
- пропусканием электрического тока через проволоку,
- электродуговым разрядом в плазме,
- индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты,
- лазерным излучением,
- электронно-лучевым нагревом

## Основные закономерности образования наночастиц при газофазном синтезе:

- Образование частиц происходит в зоне конденсации, которая тем больше, чем ниже давление газа.
- Размер наночастиц быстро увеличивается с ростом давления газа, а при высоких давлениях происходит формирование наночастиц некоторого равновесного размера, практически не зависящего от давления в камере.
- При переходе от менее плотного газа-носителя к более плотному при одном и том же давлении происходит увеличение размера частиц в несколько раз.

# Золь-гель метод

Золь-гель технология – метод получения материалов с определенными химическими и физико-химическими свойствами, включающий получение золя и последующий перевод его в гель. Этот метод позволяет получить мелкодисперсные порошки, волокна или тонкие пленки из растворов при температурах, более низких, чем в случае традиционных твердофазных систем.

# Золь-гель метод

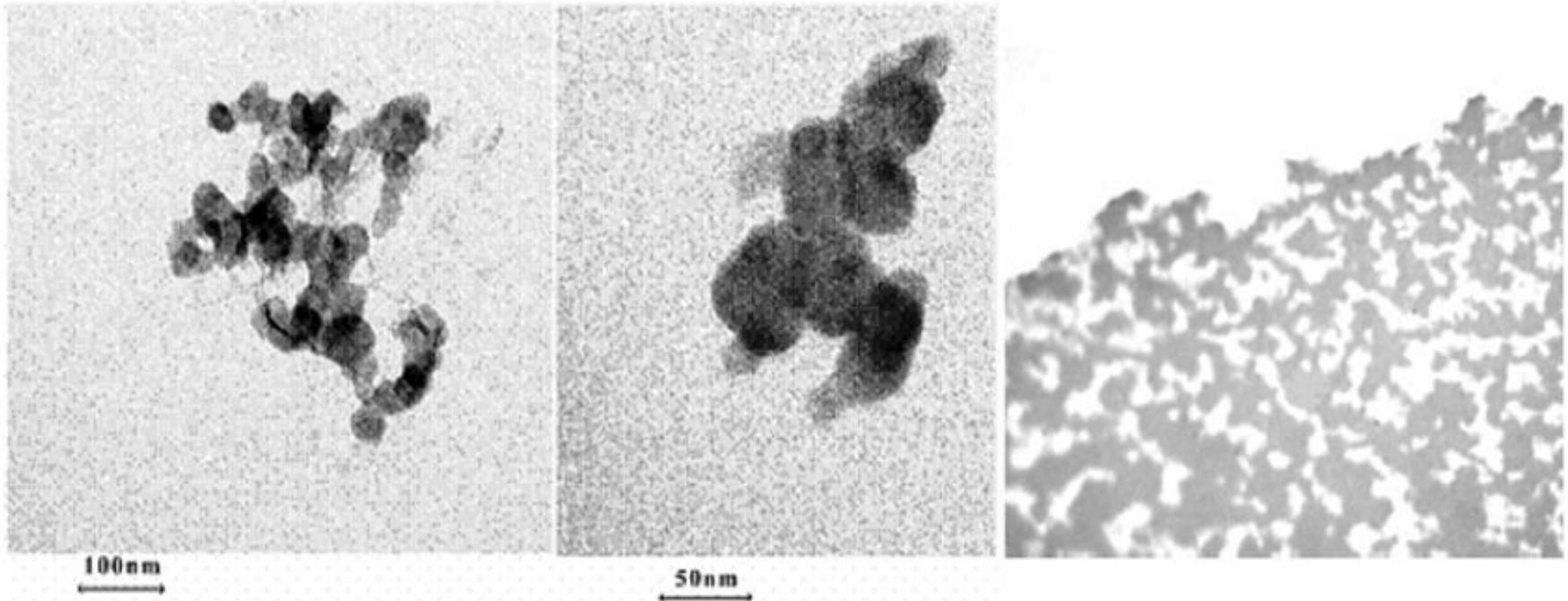
Стадии:

- прекурсор,
- золь,
- гель,
- старение,
- высушивание
- термообработка



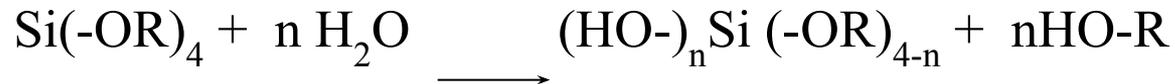
# Преимущества метода

1. Низкая температура процесса получения геля:
2. Высокая гомогенность и чистота получаемого материала на молекулярном уровне
3. Возможность изменения условий формирования продукта
4. Возможность ультразвукового воздействия на раствор и осадок

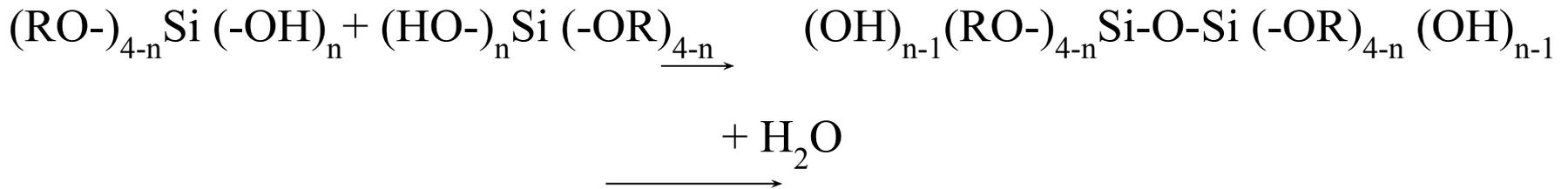


Частицы кремнезоля, образовавшиеся в результате кислого гидролиза тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (а, б). Сетка геля, образовавшаяся из золя на основе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (в)

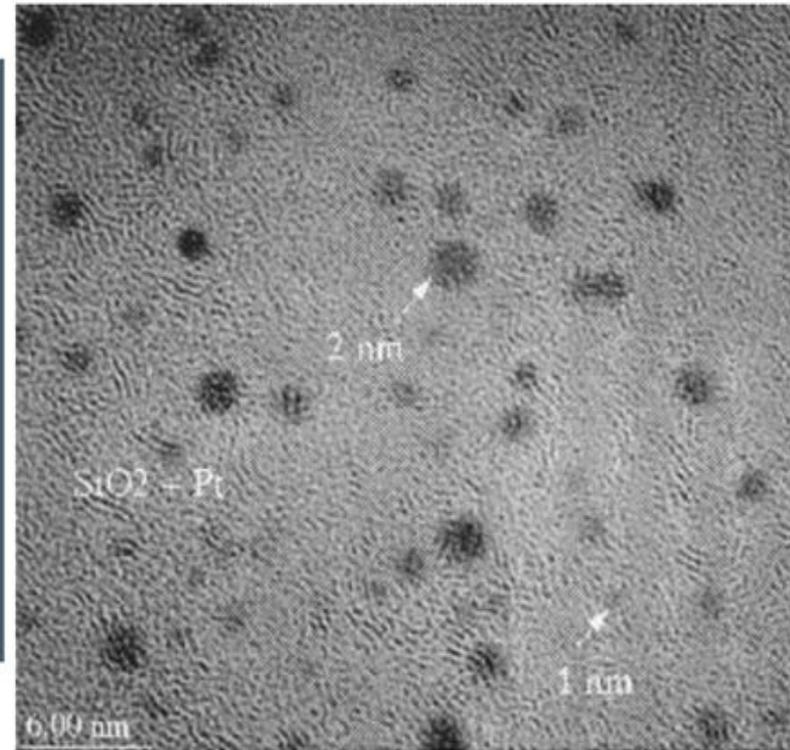
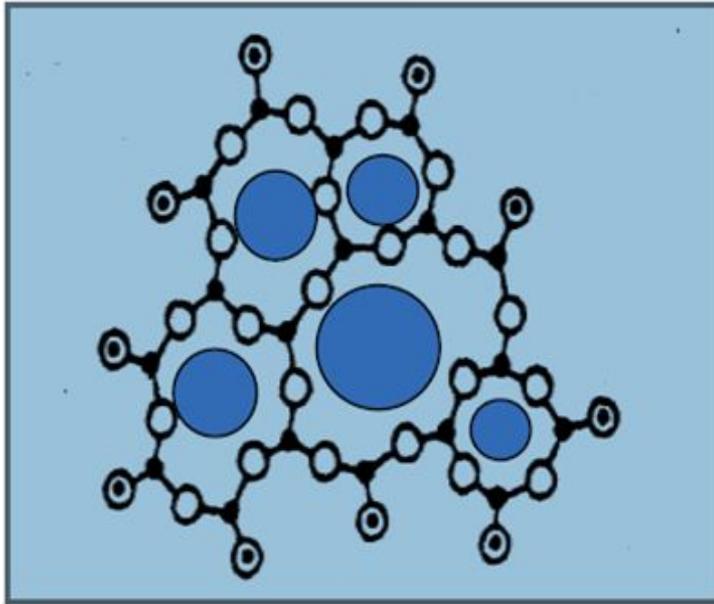
# Золь-гель процесс:



Конденсация:



где R – углеводородный радикал, а  $n \leq 4$ .



Схематическое изображение структурной сетки геля с распределенными в ее петлях наночастицами допанта (а); изображение поперечного сечения пленки, нанесенной на полупроводниковый материал, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (б)

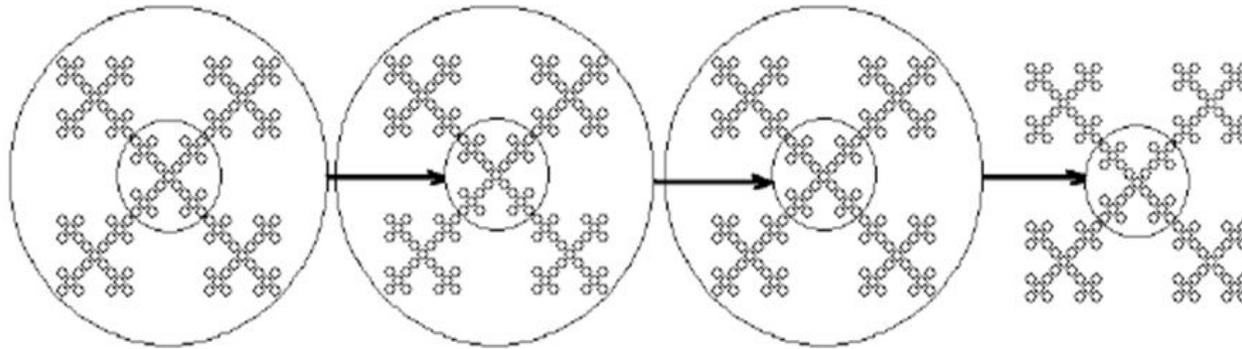


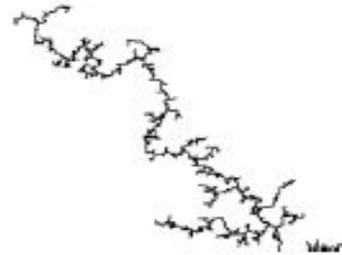
Иллюстрация свойства самоподобия «идеальной снежинки», которую можно назвать двумерным неупорядоченным агрегатом



$D=2,09$



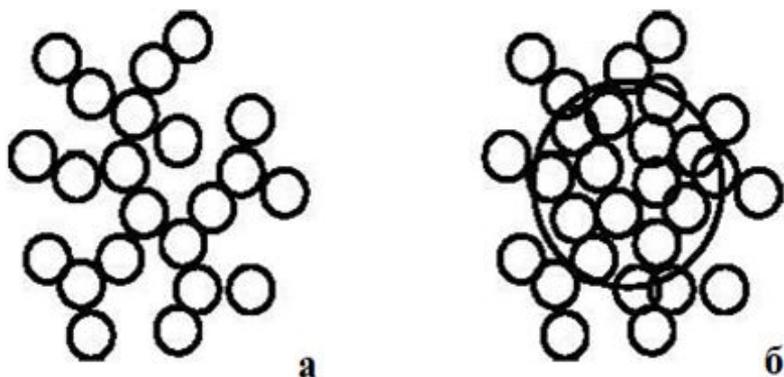
$D=2,5$



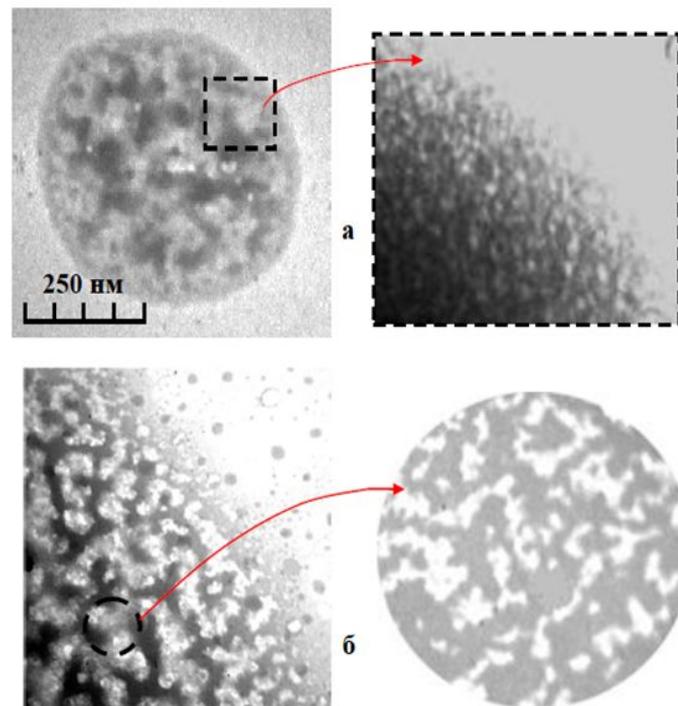
$D=1,8$



Модели фрактальных агрегатов с фрактальной размерностью  $1 < D < 3$  и нефрактальный плотный агрегат  $D=3$



Типы фрактальных агрегатов: массовый (а) и поверхностный (б)



Агрегация силикофосфатного нанокompозита по типу поверхностного фрактала (а) и по типу массового фрактала (б)

**Коллоидные квантовые точки (ККТ)** представляют собой полупроводниковые нанокристаллы с характерными размерами от единиц до десятков нанометров, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов и покрытые монослоем стабилизатора.

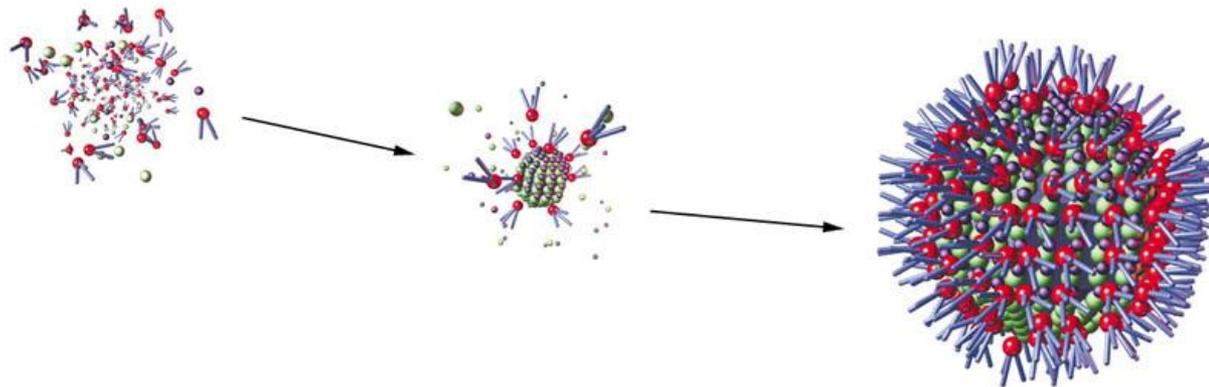
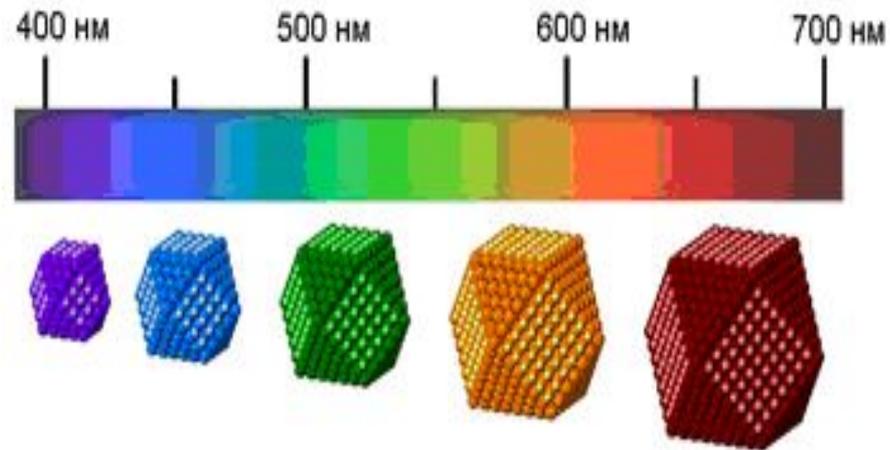
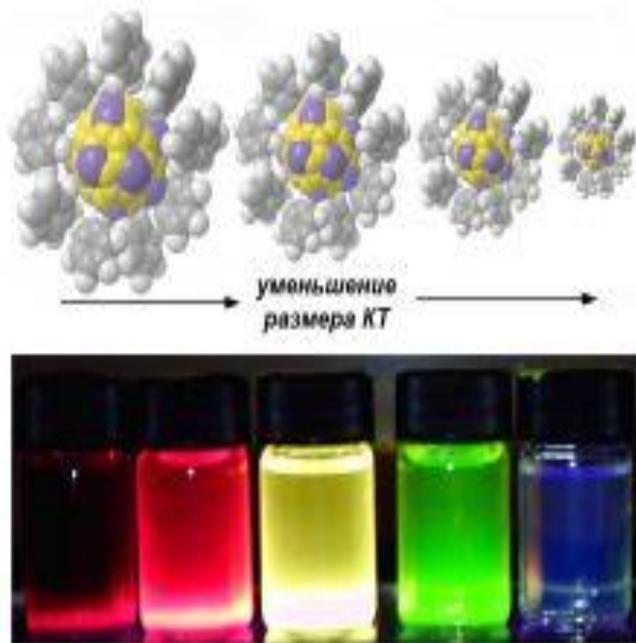


Рисунок 1 – Схематическое изображение коллоидной квантовой точки, покрытой стабилизатором в процессе образования .



Различие цветов свечения в ультрафиолетовом свете коллоидных КТ в зависимости от размера частиц.

# Методы получения коллоидных КТ

Они позволяют получать нанокристаллы элементов II-IV групп (напр. ZnS) или III-V (InP, GaAs) периодической системы, сферической формы и диаметрами частиц от 1 до 5 нм в водных средах или органических растворителях.

Путь синтеза коллоидных КТ лежит через создание монодисперсных коллоидных растворов первого типа – суспензоеидов (иногда их также называют необратимыми или лиофобными коллоидами) методом конденсации фазы из пересыщенного раствора. Коллоидные частицы при этом имеют характерную кристаллическую структуру и высокое стремление к агрегации.

Наиболее общая методика приготовления коллоида заключается в следующем. В горячую, непрерывно помешиваемую дисперсионную среду впрыскивается состав, содержащий химические реагенты с элементами нужных групп. Происходит быстрая реакция и образование локально пересыщенного раствора, в результате чего – образование зародышей твердой фазы – нуклеация. Рост КТ из пересыщенного раствора происходит довольно быстро, таким образом, концентрация раствора практически мгновенно достигает уровня насыщения, немного превосходя его. На третьем этапе частицы, достигшие определенного критического размера, начинают расти за счет растворения более мелких частиц (созревание Оствальда, эффект Кельвина).

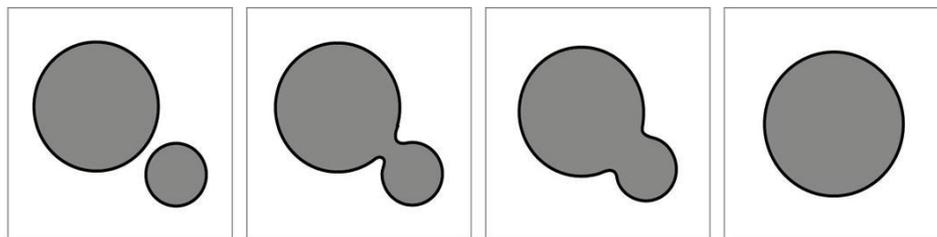
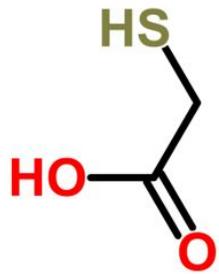
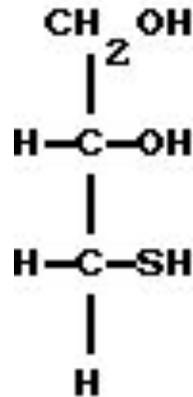


Рисунок 6 - схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии созревания Оствальда.

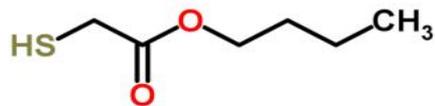
# Стабилизация коллоидных квантовых точек



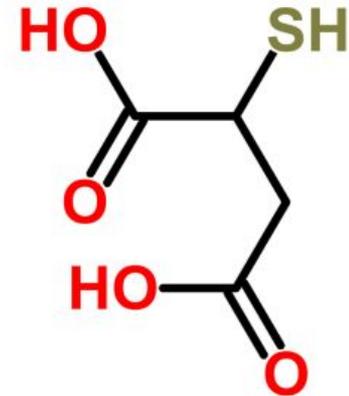
меркаптоуксусная  
кислота



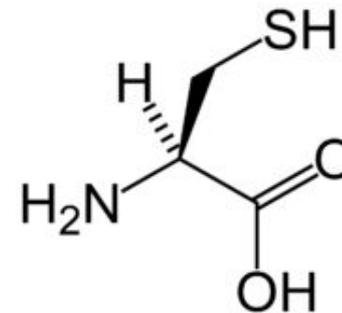
Меркаптоглицери  
н



Тиогликолевая  
кислота



Меркаптоянтарна  
я кислота



Цистеин

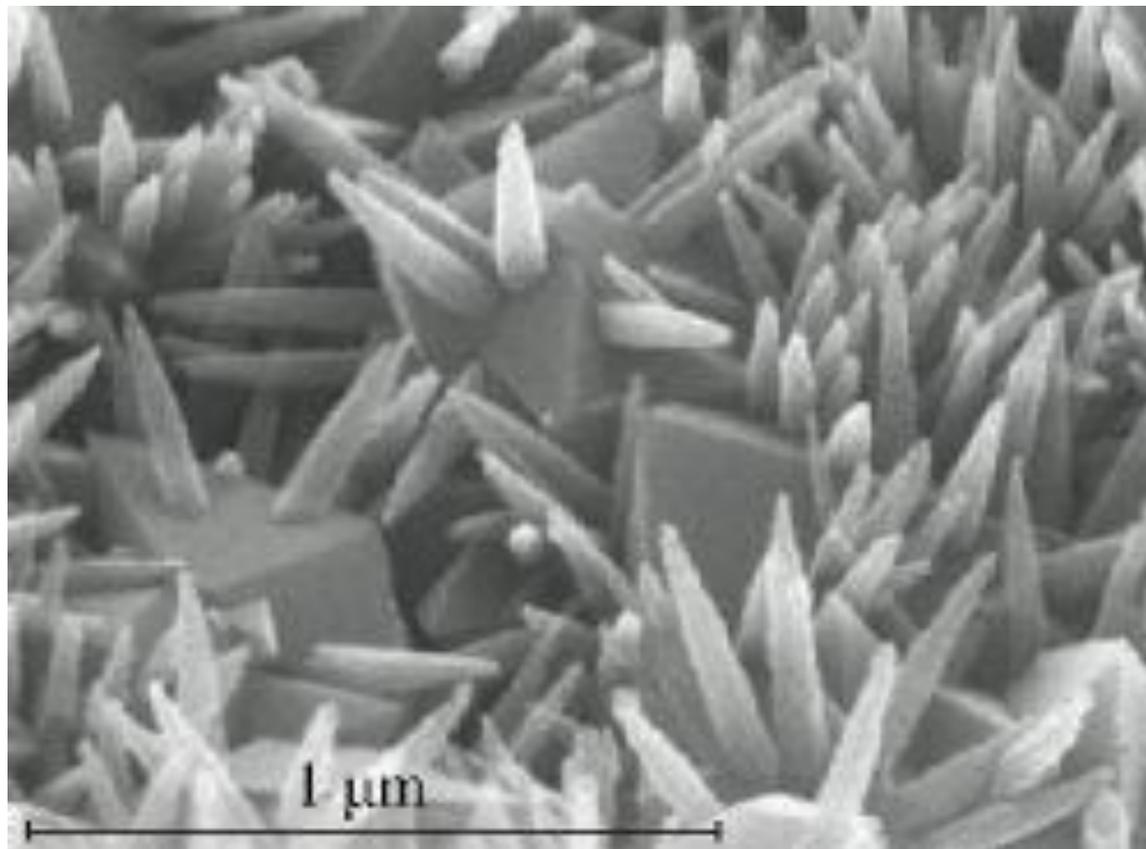
# Требования предъявляемые к стабилизатору:

1. Должен предотвращать агрегацию частиц дисперсной фазы;
2. Не препятствовать диффузионному росту КТ;
3. Ориентируясь на поверхности коллоидной частицы, молекулы стабилизатора должны быть крепко с ней связаны ковалентной связью с одной стороны, в то время как свободный конец молекулы должен иметь сильное сродство к растворителю, то есть к дисперсионной среде, обеспечивая тем самым достаточно высокую «растворимость» КТ;
4. Молекулы стабилизатора должны пассивировать поверхность КТ, устраняя оборванные связи и локализуя внутри нее носители заряда.

# Гидротермальный синтез

**Закрытые системы, водные растворы при температурах свыше 1000 °С и давлениях выше 1 атм.**

Одним из наиболее известных наноматериалов, производимых гидротермальным методом, являются **синтетические цеолиты**.



Нанокристаллический  $\text{TiO}_2$ ,  
полученный гидротермальным способом.  
Автор: Б. Р. Чурагулов, МГУ им. М. В. Ломоносова.

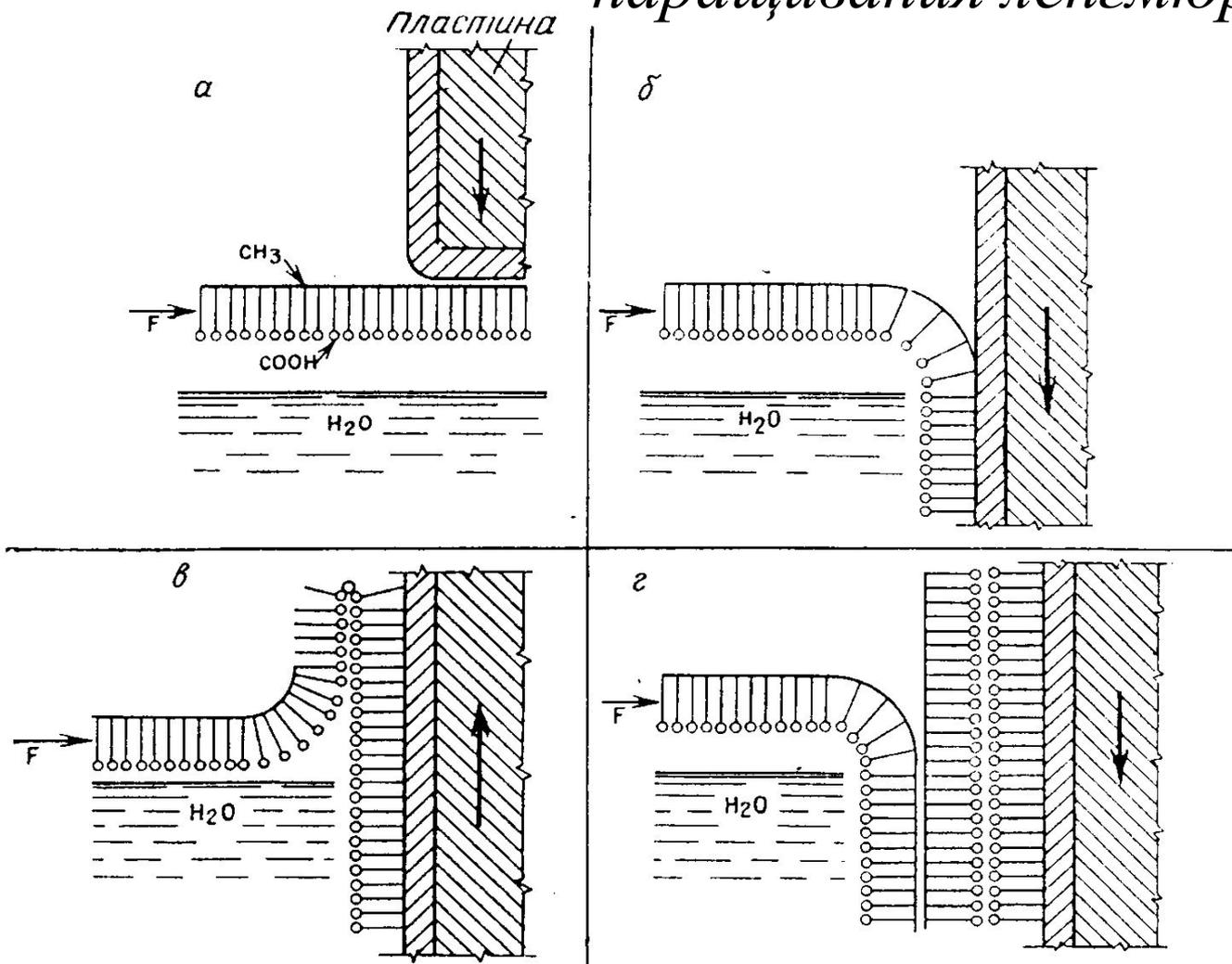
# Синтез наноструктур в пленках Ленгмюра-Блоджетт

*Метод Ленгмюра-Блоджетт* – технология получения моно- и мультимолекулярных пленок путем переноса на поверхность твердой подложки пленок Ленгмюра

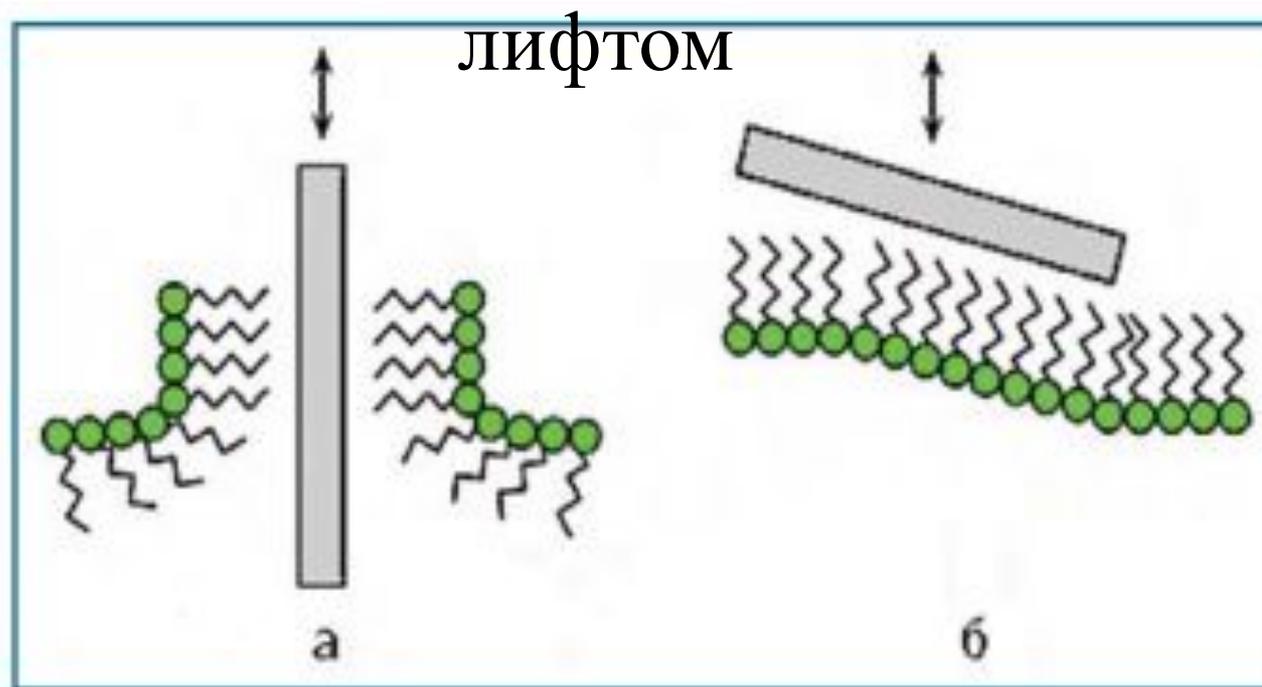
- Процесс формирования пленки происходит на границе раздела «газ-жидкость».

# Схема процесса

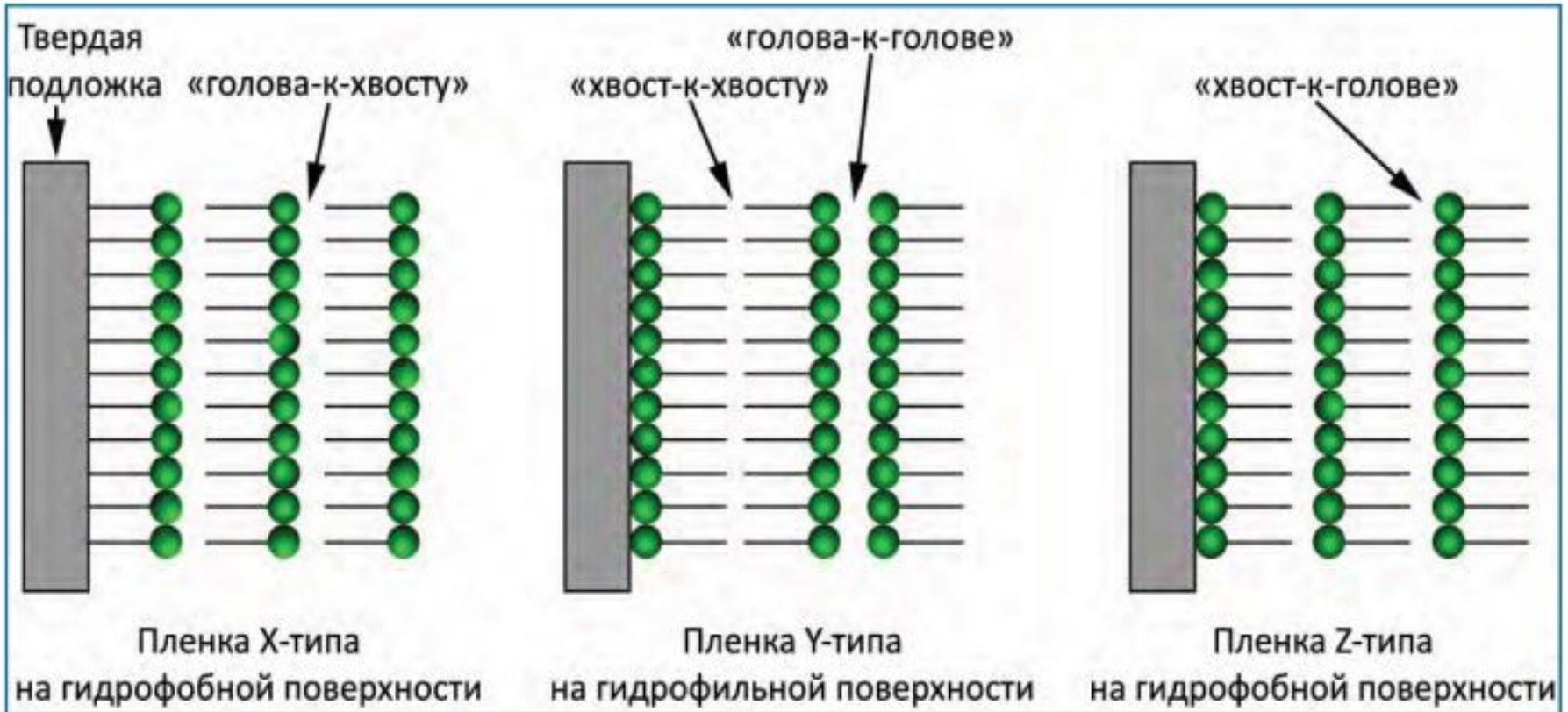
## наращивания ленгмюровских пленок



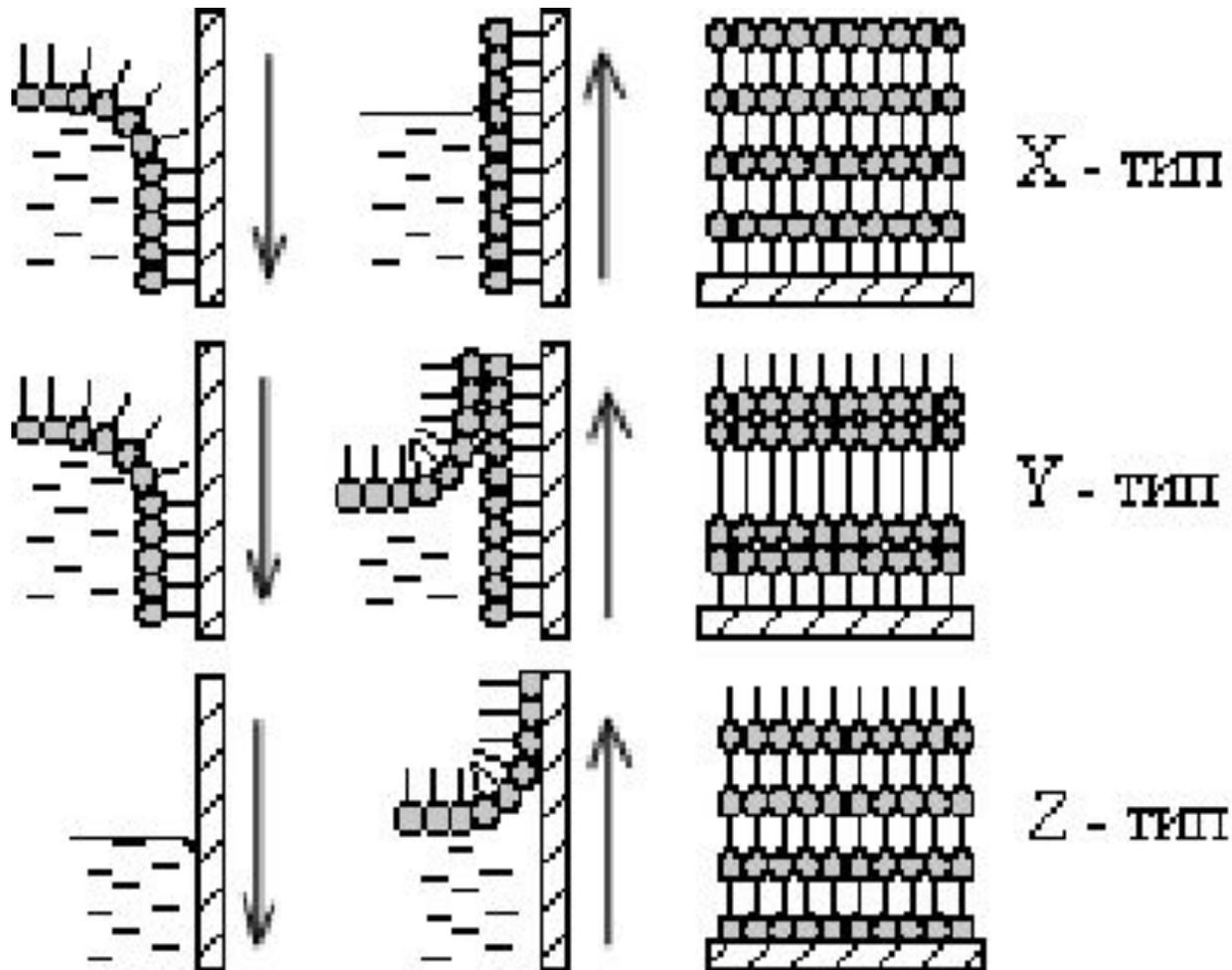
Перенос монослоя на твердую подложку  
вертикальным (а) и горизонтальным (б)



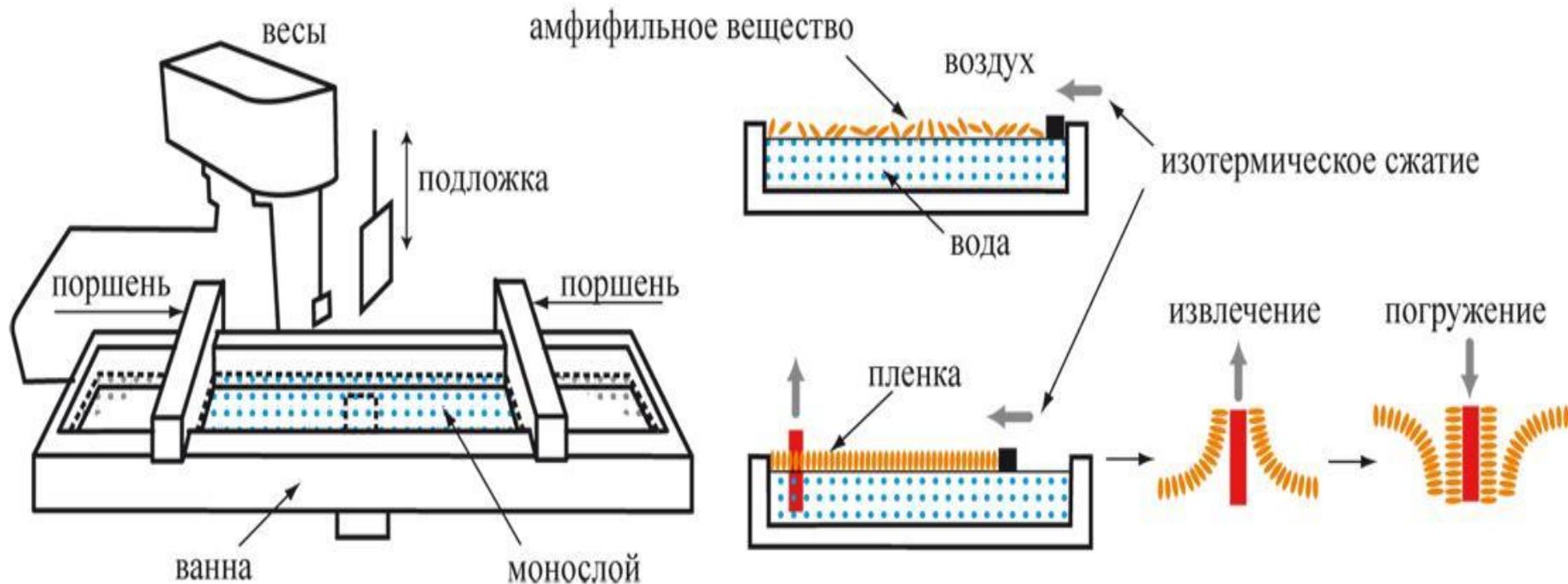
## *Типы полимолекулярных слоев*



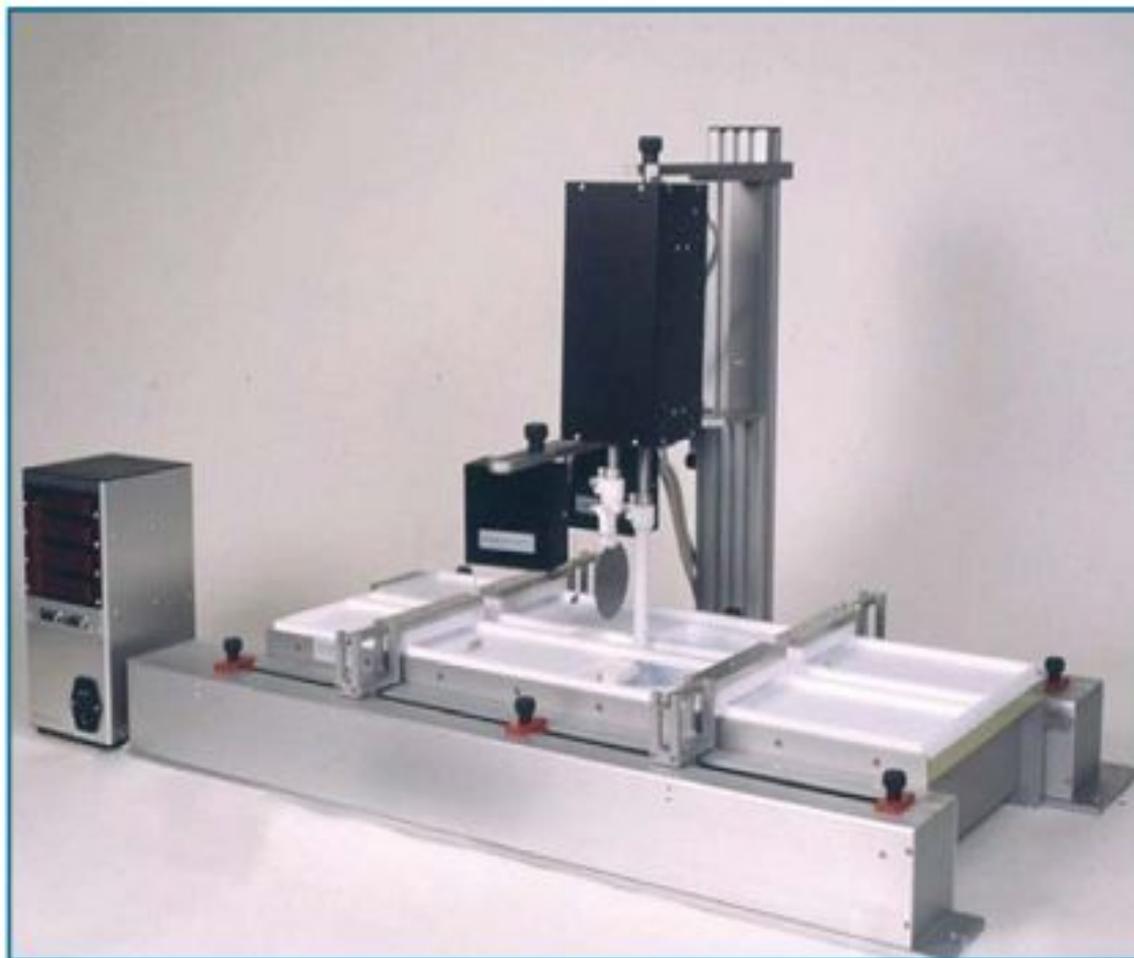
## *Формирование монослоев разного типа*



# Принципиальная схема получения плёнок Ленгмюра-Блоджетт



# Ванна Ленгмюра



# Применение пленок Ленгмюра-Блоджетт:

- В микроэлектронике: проводящие и изолирующие ультратонкие пленки, сегнетоэлектрические и ферроэлектрические пленки, защитные покрытия, химические и биологические сенсоры на основе упорядоченных молекулярных структур со встроенными активными молекулами или молекулярными комплексами, матрицы, содержащие полупроводниковые наночастицы, антрифрикционные покрытия;
- В ОПТИКЕ: активные слои для записи информации оптическим способом и атомно-зондовым методом, дифракционные решетки, интерференционные и поляризационные светофильтры, плоские моно- и полимодовые световоды;
- В биотехнологии и на других направлениях научно-технического прогресса.

# Механосинтез

- Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, при которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ. Механическое воздействие при измельчении материалов носит **импульсный характер**, поэтому возникновение поля напряжений происходит не в течение всего времени пребывания в реакторе, а только **в момент соударения частиц**.

# Механосинтез

- Мельницы: барабанные, роликовые, планетарные, шаровые и вибрационные
- Средний размер частиц от 5 до 200 нм.

# Детонационный синтез

- Получают алмазные порошки
- Метод - ударно-волновая обработка
- Размер наночастиц - около 4 нм.

# Электровзрыв

- взрыв органических веществ с высоким содержанием углерода и низким содержанием кислорода.

**Сонохимия** - это применение ультразвука в химических реакциях и процессах

- механизмом, вызывающим звукохимические эффекты в жидкостях, служит явление акустической кавитации
- Кавитация — образование в жидкой среде массы пульсирующих пузырьков
- сонолюминесценция — звук превращается в свет.