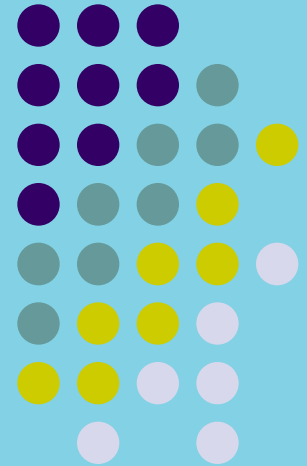
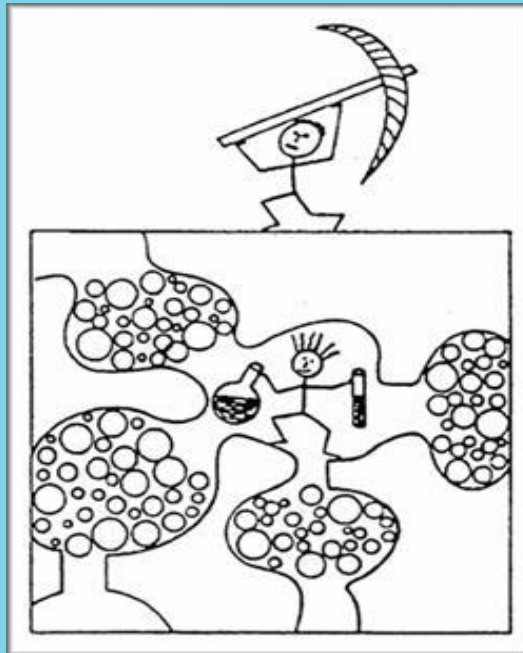
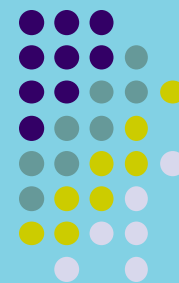


# Классификации методов получения наночастиц и наноматериалов





# Способы классификации методов синтеза наночастиц и наноматериалов

## По типу образующихся структур:

- Наночастицы, порошки (3D)
- Нановолокна, нанотрубки (2D)
- Нанопленки, покрытия (1D)

## По методу получения:

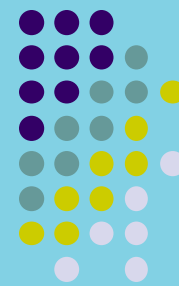
- Химические методы,
- Физические методы,
- Биологические методы



- **Bottom - up** (конденсационные методы),
- **Top-down** (диспергирование, измельчение)

## В зависимости от фазы, в которой протекает синтез:

- В твердой фазе,
- В жидкой фазе,
- В газообразной фазе,
- В плазме, в пламени



## **Физические методы:**

*Механические:* измельчение различными способами, механосинтез, механическое легирование процессы испарения (конденсации), фазовые переходы, газофазный синтез нанопорошков с контролируемой температурой и атмосферой; способ электрического взрыва проволок

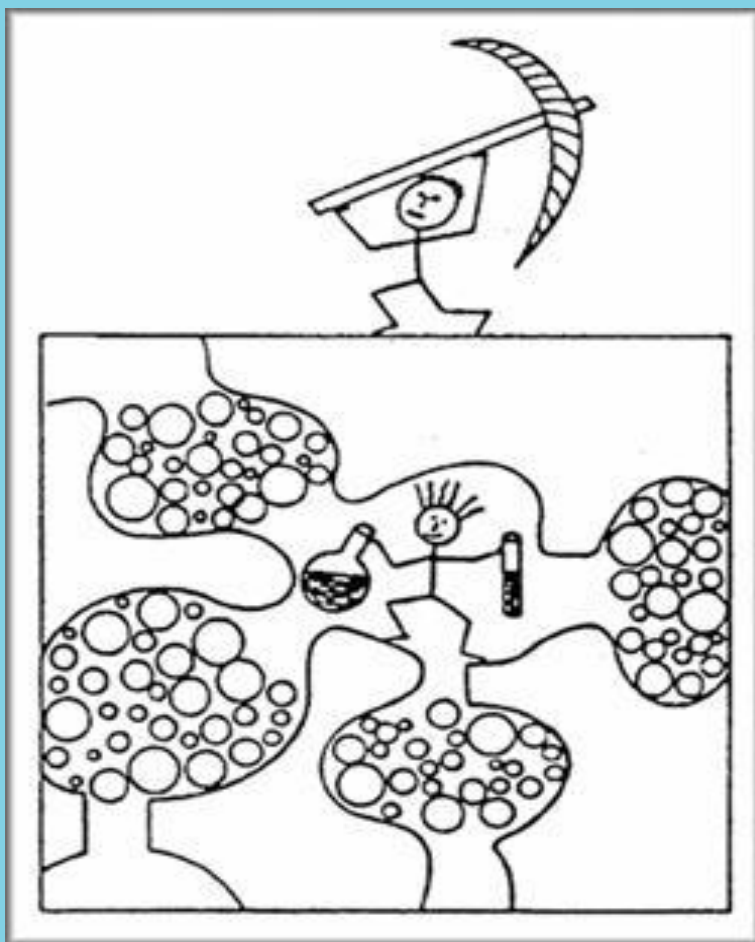
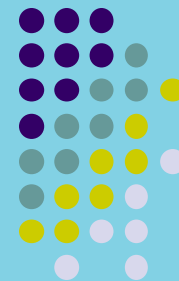
## ***Химические методы получения:***

осаждение, золь-гель метод, термическое разложение или пиролиз, газофазные химические реакции, химическое восстановление, гидролиз, электроосаждение, фото-и радиационно-химическое восстановление, криохимический синтез.

**Биологические** - внутриклеточный и внеклеточный методы синтеза.

Классификация условная, т.к. в реальных методах получения наноструктур используются различные процессы. Химические процессы, часто применяются вместе с физическими и механическими.

# Процессы получения нанобъектов «сверху — вниз» и «снизу — вверх»

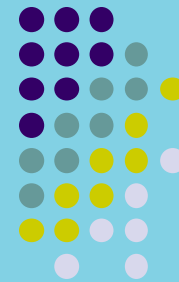


- «сверху-вниз» (*top-down*) заключается в уменьшении размеров объектов до нановеличин
- «снизу-вверх» (*bottom-up*) заключается в создании изделий путем их сборки из отдельных атомов или молекул, а также элементарных атомно-молекулярных блоков, структурных фрагментов биологических клеток и т. п.

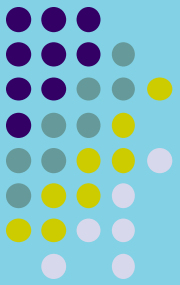
Рис. Два подхода к получению наночастиц: сверху – нисходящий (физический), внизу – восходящий (химический).  
(Из книги Г.Б.Сергеева «Нанохимия»)

## ***Примеры наиболее широко применяемых методов синтеза наночастиц и наноматериалов:***

- 1 - плазмохимический метод,
- 2 - электрический взрыв проводников,
- 3 - метод испарения и конденсации,
- 4 - левитационно-струйный метод,
- 5 - метод газофазных реакций,
- 6 - разложение нестабильных соединений,
- 7 - метод криохимического синтеза,
- 8 - золь-гель метод,
- 9 - метод осаждения из растворов,
- 10 - гидро- и сольвотермальный синтез,
- 11 - самораспространяющийся высокотемпературный синтез,
- 12 – механосинтез,
- 13 - электролитический метод, 14
- 14 - микроэмульсионный метод,
- 15 - жидкофазное восстановление,
- 16 - ударно-волновой (или детонационный) синтез,
- 17 - кавитационно-гидродинамический, ультразвуковой, вибрационный методы,
- 18 - метод получения нанопорошков диспергированием объемных материалов путем фазовых превращением в твердом состоянии,
- 19 - методы воздействия различными излучениями,
- 20 –технология конверсионного распыления.

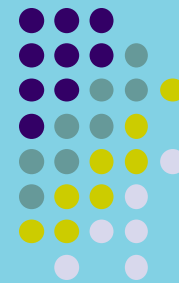


# Методы получения консолидированных наноматериалов



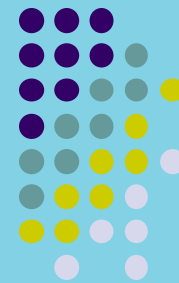
<b>Порошковая технология</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Компактование порошков (метод Глейтера)</b></li><li>• <b>Электроразрядное спекание</b></li><li>• <b>Горячая обработка давлением</b></li></ul>
<b>Интенсивная пластическая деформация</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Равноканальное угловое прессование</b></li><li>• <b>Деформация кручением</b></li><li>• <b>Обработка давлением многослойных композитов</b></li></ul>
<b>Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния</b>	
<b>Технологии пленок и покрытий</b>	

# Методы получения пленок и покрытий



<b>Физические</b>	<b>Термическое испарение</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Активированное реактивное испарение</li><li>• Электронно-лучевой нагрев</li><li>• Лазерная обработка (лазерная эрозия)</li></ul>
	<b>Ионное осаждение</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ионно-дуговое распыление</li><li>• Магнетронное распыление</li><li>• Ионно-лучевая обработка, имплантация</li></ul>
<b>Химические</b>	<b>Осаждение из газовой фазы</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Плазмосопроводимые и плазмоактивируемые СВЧ-процессы</li><li>• Электронный циклотронный резонанс</li></ul>
	<b>Термическое разложение</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Газообразные и конденсированные прекурсоры</li></ul>

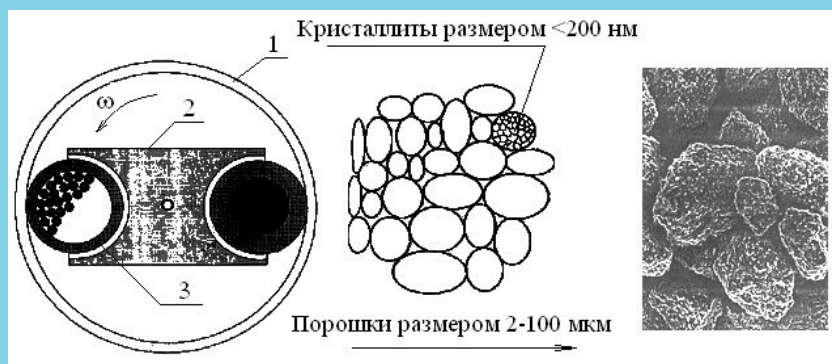
# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ



- **Измельчение**

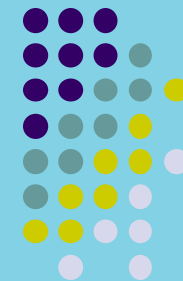
Измельчение - это типичный пример технологий типа «сверху - вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате *комбинации* этих действий. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур.

Обеспечивая, в принципе, приемлемую производительность, измельчение, однако, не приводит к получению очень тонких порошков, поскольку существует некоторый предел измельчения, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Даже при измельчении хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже примерно 100 нм; частицы состоят из кристаллитов размером не менее 10--20 нм. Следует считаться и с тем, что в процессе измельчения практически всегда происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

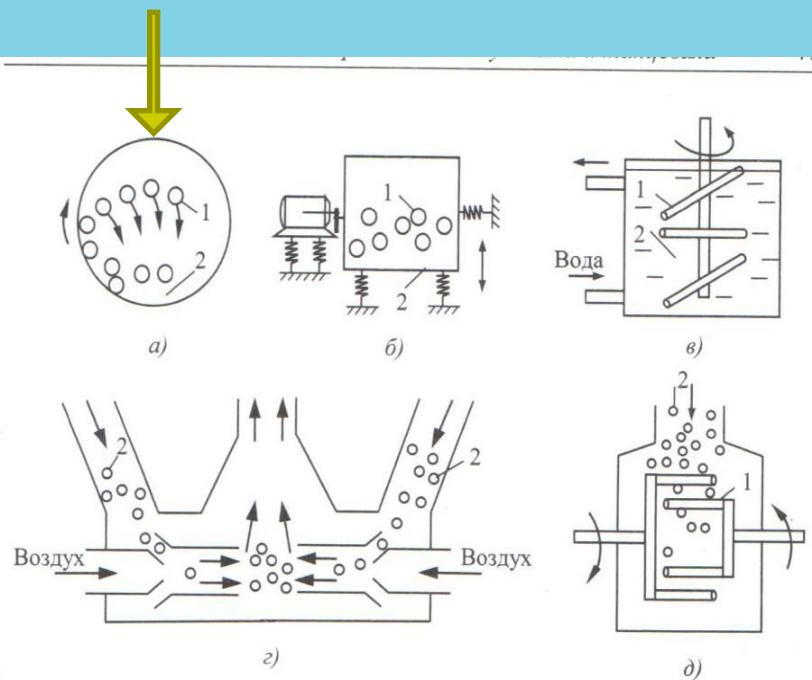




# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ



$\text{BaTiO}_3$ (5-25 нм) НЧ Борида железа



**Рис. 4.3.** Принципиальная схема мельниц для получения НЧ диспергированием: а – шаровая мельница, б – вибромельница, в – с вращающимися «пальцами», г – струйная мельница, д – с вращающимися навстречу «пальцами». 1 – шары, или «пальцы»; 2 – исходный материал, подвергающийся диспергированию.

Механическое диспергирование осуществляется на основе:

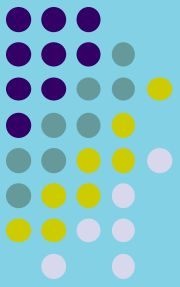
а) планетарного принципа (вращение шаров в объеме вещества)

б) вибрационного принципа (за счет вибрации корпуса и движения шаров)

Суть: силовой контакт с инородным телом или между самими частицами

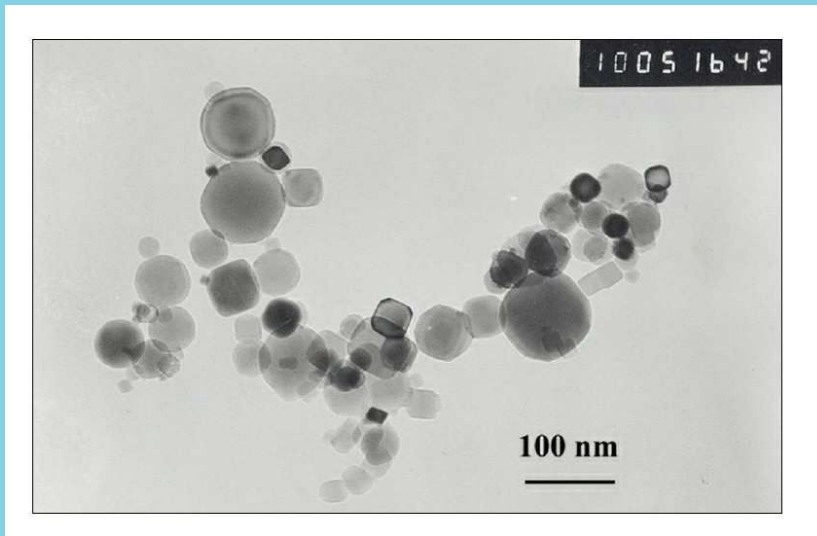
Диспергирование может осуществляться взрывом, под действием ультразвука, электрического поля, самопроизвольно

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ



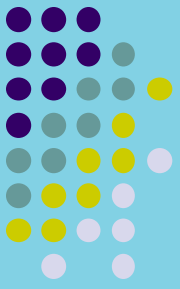
- **Электрический взрыв**

При пропускании через относительно тонкие проволочки импульсов тока плотностью  $10^4$ - $10^6$  А/мм<sup>2</sup> происходит взрывное испарение металла с конденсацией его паров в виде частиц различной дисперсности. В зависимости от окружающей среды может происходить образование металлических частиц (инертные среды) или оксидных (нитридных) порошков (окислительные или азотные среды). Требуемый размер частиц и производительность процесса регулируются параметрами разрядного контура и диаметром используемой проволоки. Форма наночастиц преимущественно сферическая.



Нанопорошок  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
полученный методом  
электровзрыва

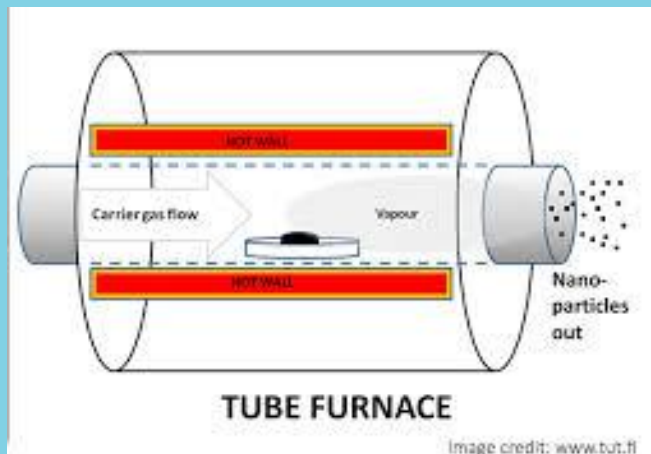
# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ



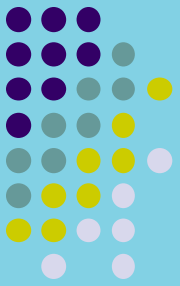
## Левитационо-струйный метод (flowing gas evaporation technique)

Испарение металла в потоке инертного газа, например из непрерывно подпитываемой и разогреваемой высокочастотным электромагнитным полем жидкой металлической капли. С увеличением скорости потока газа средний размер частиц уменьшается от 500 до 10 нм, при этом распределение частиц по размеру сужается.

Были получены НП марганца с размером частиц (ромбической формы) от 20 до 300 нм, сурьмы с аморфной структурой и средним размером частиц 20 нм и другие НП.



# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ



- **Конденсационный метод**

Это один из основных методов получения наночастиц металлов. Процесс основан на сочетании испарения металла в поток инертного газа с последующей конденсацией в камере, находящейся при определенной температуре. Этапы:

1) Гомогенное или гетерогенное зарождение зародышей.

2) Испарение металла путем низкотемпературной плазмы, молекулярных пучков и газового испарения, катодного распыления, ударной волны, электровзрыва, лазерной электродисперсии, сверхзвуковой струи, различных методов механического диспергирования.

3) Пары вещества разбавляют большим избытком потока инертного газа. Обычно используют аргон или ксенон. Полученную парогазовую смесь направляют на поверхность образца (подложку), охлажденную до низких температур (обычно 4-77 К).

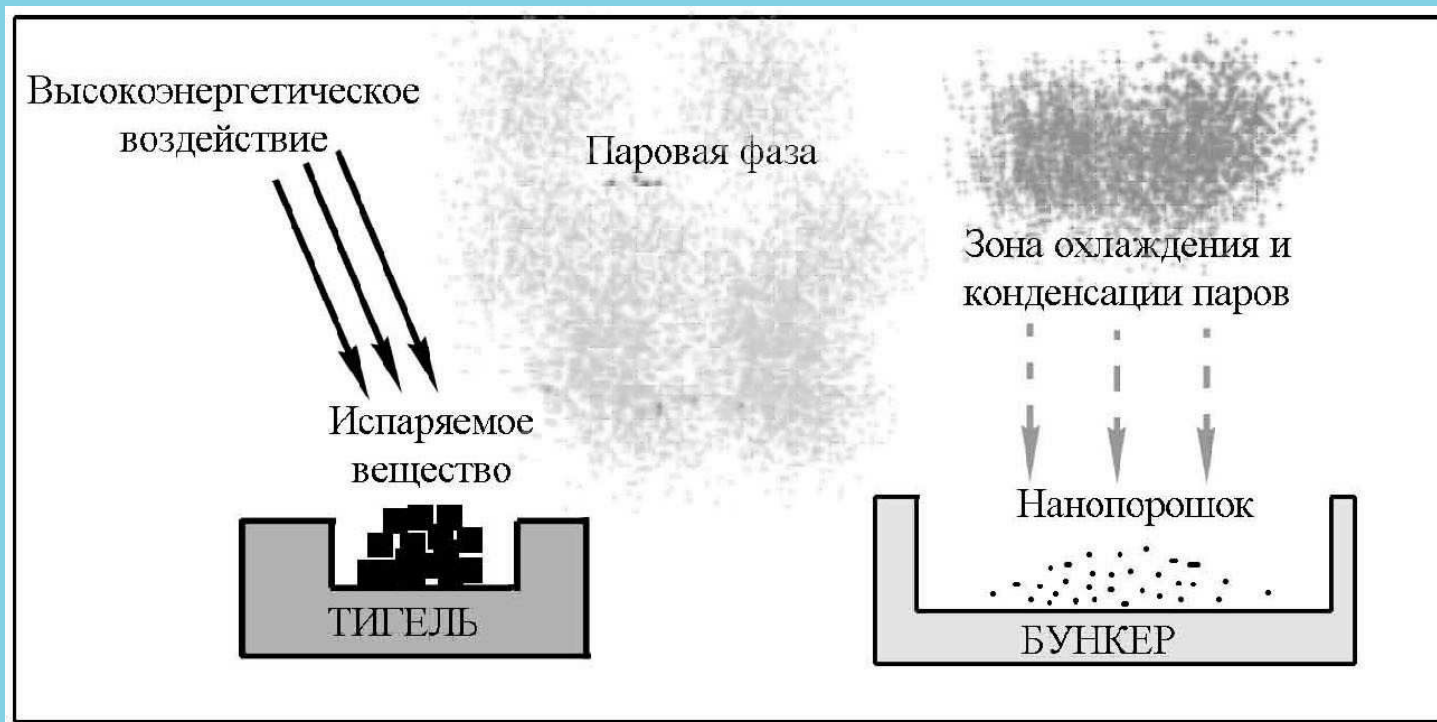
В настоящее время метод конденсации модифицировали и для получения керамических нанопорошков. Испарителем является трубчатый реактор, в котором металлоорганический прекурсор смешивается с несущим инертным газом и разлагается. Образующийся непрерывный поток кластеров или наночастиц попадает из реактора в рабочую камеру и конденсируется на холодном вращающемся цилиндре.

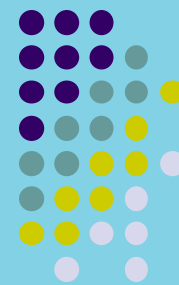
**Прекурсор** - химическое вещество, исходный компонент или участник промежуточных реакций при синтезе какого-либо вещества.

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ (Конденсационный метод)



- 1 стадия конденсационного процесса - нагрев вещества и образование потока газа
- 2 стадия – фазовый переход
- 3 стадия - конденсация до образования НЧ

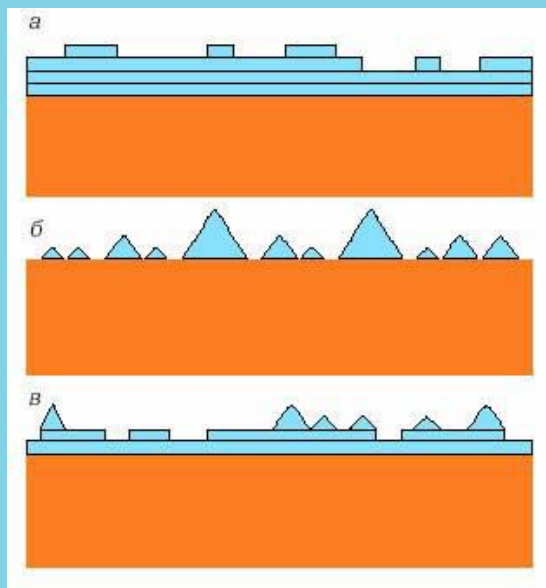




## Метод эпитаксии

Эпитаксия (эпи + греч. *τάξις* – расположение) - процесс выращивания тонких монокристаллических слоев (базовых полупроводниковых структур) на монокристаллических подложках. Растущий тонкий слой часто наследует тип кристаллической решетки подложки

- Выращивание эпитаксиального слоя того же состава и структуры – гомоэпитаксия, автоэпитаксия
- Выращивание эпитаксиального слоя другого состава и структуры – гетероэпитаксия. Определяется условием сопряжения кристаллических решеток наносимого слоя и подложки



### Образование квантовых точек

Механизмы самоорганизованного роста тонкого слоя на поверхности монокристалла:

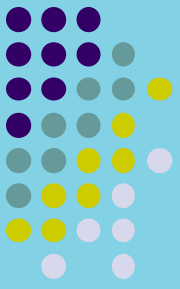
а - двумерный (послойный),

б - трехмерный (островковый),

в - промежуточный механизм роста (механизм

Странского и Крастанова) (Карпович И.А. Квантовая инженерия. Самоорганизованные квантовые точки // СОЖ. 2001, № 7. С. 102-108.)

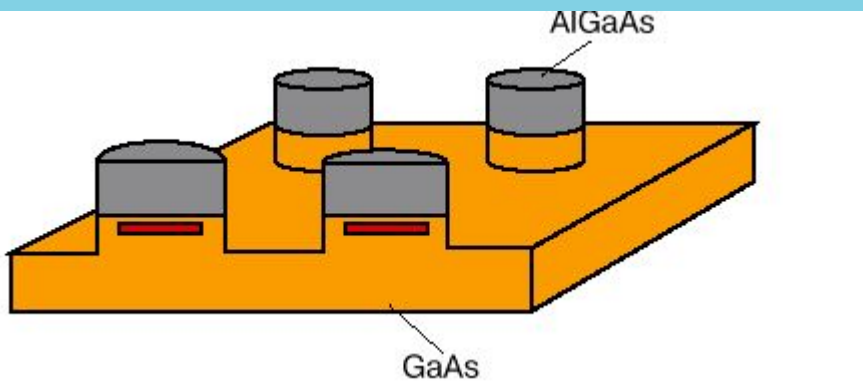
# Метод литографии



Литография (от греч. Lithos – камень, и grapho – пишу) – старейший способ плоской печати, в котором печатная форма изготавливалась на камне (на известняке).

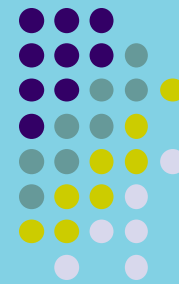
В процессе роста в полупроводник AlGaAs вводят примесные атомы. Электроны с этих атомов уходят в полупроводник GaAs, то есть в область с меньшей энергией. Но не слишком далеко, так как притягиваются к покину-тым ими атомам примеси, получившим положительный заряд. Практически все электроны сосредотачиваются у самой гетерограницы со стороны GaAs и образуют двумерный газ.

На поверхность AlGaAs наносят ряд масок (фотошаблон), каждая из которых имеет форму круга. После этого производится глубокое травление, при котором удаляется весь слой AlGaAs и частично слой GaAs, в результате электроны оказываются запертыми в образовавшихся цилиндрах.



Квантовые точки, сформированные в двумерном электронном газе на границе двух полупроводников.

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ



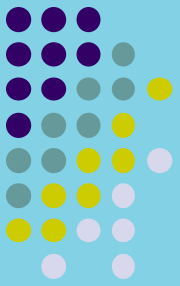
- **Компактование порошков**

Полученные конденсационным методом наночастицы осаждаются на поверхности, специальным скребком снимается и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка. В результате получают пластинки диаметром 5—15 и толщиной 0.2- 3.0 мм с плотностью 70—90 % от теоретической соответствующего материала (до 97 % для нанокристаллических металлов и до 85 % для нанокерамики).

В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок, когда процессы спекания протекают достаточно быстро, и при относительно низкой температуре.



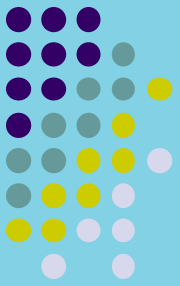
# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ



- **Интенсивная пластическая деформация**

Весьма привлекательным способом создания компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен 100 нм является интенсивная пластическая деформация. В основе этого метода получения наноматериалов лежит формирование за счет больших деформации сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала применяются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность их заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен изготовить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием высокодисперсных порошков.

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

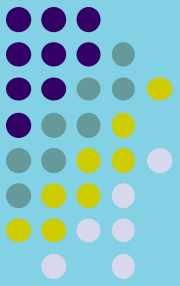


- **Методы лазерного испарения (лазерная эрозия)**

Действие механизма данного метода заключается в следующем: приповерхностный слой металла в процессе воздействия лазерного излучения умеренной плотности мощности разогревается до температур, больших температуры кипения, и образующиеся парогазовые пузырьки, лопаясь, поставляют частицы жидкой фазы в эрозионный факел металла. Согласно теоретическим оценкам, проведенным для сред, которые не имеют микродефектов, а также сред, не содержащих газы, процесс объемного парообразования имеет существенное значение при плотностях мощности больших  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. В реальных условиях процесс объемного парообразования начинается при гораздо меньших плотностях мощности.

При этом возникающие частицы двигаются по нормали к поверхности мишени, увлекаемые парами материала мишени. Если на пути подобного пучка частиц поместить улавливающую среду (жидкость, подложка, полимерная матрица) - возможно формирование субстратов, содержащих наночастицы материала мишени.

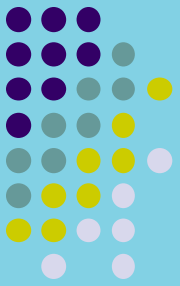
# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ



- **Контролируемая кристаллизация аморфных материалов**

По этому методу нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации в процессах спекания аморфных порошков, а также при горячем или теплом прессовании или экструзии. Размер кристаллов, возникающих внутри аморфного материала, регулируется температурой процесса. Метод перспективен для материалов самого различного назначения (магнитных, жаропрочных, износостойких, коррозионностойких и т. д.) и на самых разных основах (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток метода состоит в том, что получение нанокристаллического состояния здесь менее вероятно, чем микрокристаллического.

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

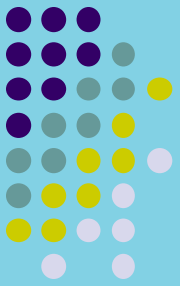


- **Осаждение на подложку**

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т. е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря формированию компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

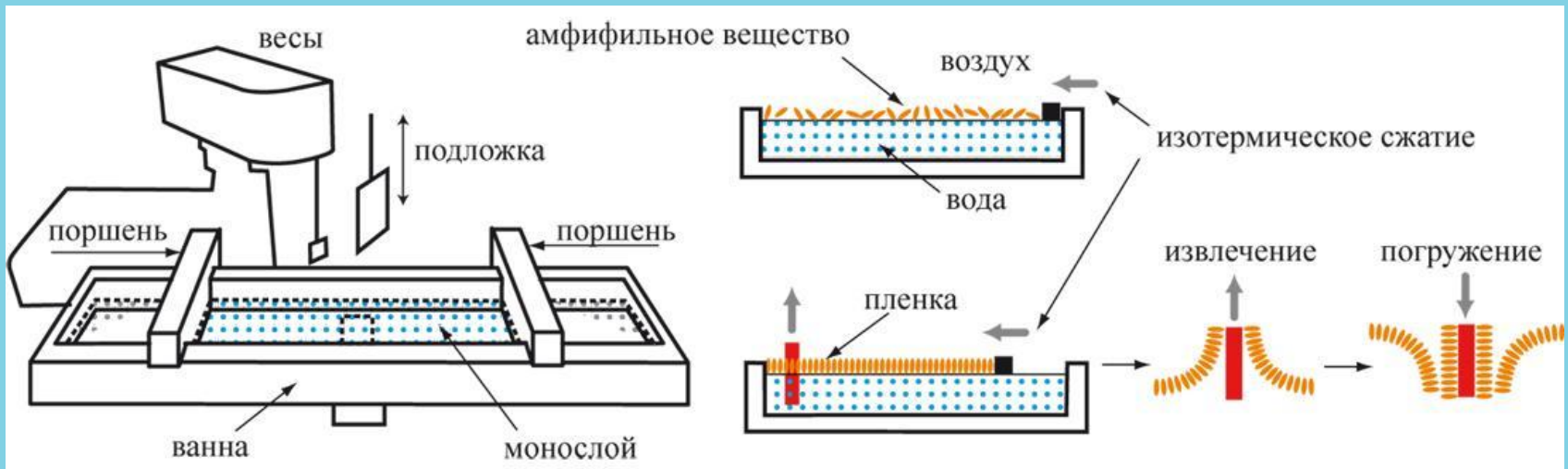
Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород- или азотсодержащей атмосфере и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов. При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда применяется инертный газ.

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

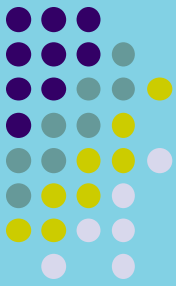


- **Технология получения пленок Ленгмюра–Блоджетт,**

Это технология получения моно- и мультимолекулярных пленок путем переноса на поверхность твердой подложки пленок Ленгмюра (монослоев амфифильных соединений - ПАВ, образующихся на поверхности жидкости)



# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ



- Технология получения пленок Ленгмюра–Блоджетт (продолжение)

Типы (X, Y, Z) формируемых слоистых структур при переносе нескольких монослоев на подложку (гидрофильную (Y) или гидрофобную (X, Z))

